

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS – UEA
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA – EST
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

RICARDO GIL DE ANDRADE FONTES

**ESTUDO TÉCNICO-ECONÔMICO EM FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ONDAS PARA COMPARAÇÃO DE
METODOLOGIAS DE ANÁLISE**

MANAUS

2019

RICARDO GIL DE ANDRADE FONTES

**ESTUDO TÉCNICO-ECONÔMICO EM FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ONDAS PARA COMPARAÇÃO DE
METODOLOGIAS DE ANÁLISE**

**Monografia apresentada ao Curso de
Graduação em Engenharia Química da
Escola Superior de Tecnologia da
Universidade do Estado do Amazonas para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.**

Orientador (a): Profa. Dra. Dania Del Toro Alvarez

Co-orientador (a): Profa. Dra. Cláudia Cândida Silva

MANAUS

2019

RICARDO GIL DE ANDRADE FONTES

**ESTUDO TÉCNICO-ECONÔMICO EM FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR
DISPERSÃO DE ONDAS PARA COMPARAÇÃO DE METODOLOGIAS DE
ANÁLISE**

**Monografia de Conclusão de Curso para obtenção do título de Engenheiro,
Habitação em Engenharia Química – Escola Superior de Tecnologia, Universidade do
Estado do Amazonas**

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Dania Del Toro Alvarez – Orientador

Prof. Dra. Virgínia Mansanares Giacon - UFAM

Profa. Dra. Regina Yanako Moriya - UEA

Conceito:

Manaus, 10 de Junho de 2019.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus queridos e sempre solícitos amigos e familiares que me deram suporte e confiança durante a graduação. Em especial a minha mãe, Maria do Carmo de Andrade, ao meu saudoso pai, Ricardo Fontes, a minha irmã, Ana Maria Fontes e as minhas orientadoras, Profas. Dras. Dania Del Toro Alvarez e Cláudia Cândida Silva.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela realização de um sonho, por me mostrar o caminho acadêmico e profissional tão cedo. Persistência e resiliência nunca me faltaram, por mais cansativa e estressante que tenha sido a jornada. Deus nunca falhou comigo, então a Ele, meu primeiro agradecimento.

À minha mãe tão amada, Maria do Carmo Brito de Andrade Fontes, por todo amor e ternura ao longo de toda a minha vida. Que este momento transmita uma pequena retribuição de tudo que me foi oferecido e dado nesse período. À minha irmã, Ana Maria de Andrade Fontes, pelo companheirismo e compreensão durante a graduação. E finalmente ao meu saudoso pai, Ricardo José de Mello Fontes, que nos deixou cedo e não pôde estar em presença física neste momento, mas com certeza me guiou do céu.

Aos também saudosos avós maternos e paternos, que me olham do céu: Moacir Andrade e Graciema Andrade, Gil e Cacilda Fontes.

Meus mais sinceros agradecimentos a minha família querida. Aos primos, pelas várias noites de união e descontração que aliviavam o estresse da rotina; agradeço igualmente, pela fé que depositaram em mim. Aos meus tios, pela constante preocupação comigo, sempre dispostos a ajudar.

Além disso, deixo meu agradecimento especial aos meus amigos, cuja presença é essencial em minha vida, sendo fonte de renovação de espírito constante: André Filho, Daniel Costa, Diego Cestari, Derby Filho, José Eduardo, João Neto, Gabriel Bolognese, Isaias Lima e Matheus Lima, muito obrigado!

Agradeço a quatro amigos especiais, que considero parte da família, os quais levo em meu coração sempre, apesar da distância. São eles: Camilla Maquiné, Bruna Marques, José Maurício e Thaly Pinheiro.

Deixo meu agradecimento especial para Anna Paula Aquino, pelos anos de companheirismo, me dando suporte e apoio mesmo nos momentos mais difíceis, tenho gratidão eterna pelo carinho que me foi dado.

Aos meus companheiros de curso, que dividiram noites de estudo, seminários, provas, relatórios, experimentos e todos os demais momentos de tensão e alegria, durante todos os anos de graduação. Vocês são guerreiros e sempre estarão em minhas memórias mais felizes, meu muito obrigado a vocês: Allan Dácio, Anne Borges, Mariane Martins, Miguel Novo, Letícia Sako, Marinélio Costa, Rayanne Bezerra, Sandryelle Plácido, Tainá Pimentel, Hamir e Hiran

Gonçalves, Andreza Amanda, Brenna Raphaela, Mariana Fraga, André Monteiro, Pedro Soares e Daniel David.

Deixo minha gratidão a todos do Grupo Crowfoot, em especial à professora Cláudia, pelos cinco anos de orientação, sem os quais jamais teria conseguido chegar ao final deste curso de graduação.

Minha gratidão ao coordenador do curso de Engenharia Química, professor Clairon Pinheiro, em nome do qual faço meus agradecimentos, igualmente, aos demais professores da Universidade do Estado do Amazonas.

Minha gratidão aos colegas de trabalho, companheiros de Ambev e da produção de cerveja, que me ensinaram a aplicação de toda a teoria aprendida na graduação, são eles: Geraldo, Rosenise, Ricardo, Antônio, Lucas, Afrânio e Danielle.

Por fim, deixo meu agradecimento à professora Dania Del Toro, por aceitar me guiar no TCC 2, sendo crucial para a resolução deste trabalho.

“Existem muitas hipóteses na ciência que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável, elas são a abertura para achar as que estão certas”.

(Carl Sagan)

RESUMO

Existe uma carência de estudos que abordem não somente a parte técnica de um objeto de análise, seja ele um processo industrial ou laboratorial, mas também o lado econômico. A ciência atual preza por estudos multidisciplinares e com alto grau de especialização. Não há trabalhos direcionados para o custo de análise referente as metodologias aplicadas dentro da técnica analítica de fluorescência de raios-X por dispersão de ondas (FRXDO). Com base nesta problemática, este trabalho tem como objetivo identificar preliminarmente a sistemática de análise, em fluorescência de raios-X, que permita obter o preparo das amostras com a maior confiabilidade e eficiência. Foram utilizadas 7 metodologias distintas de análise em FRXDO, focalizadas em uma amostra em pó padrão (Sulfato de Zinco), sendo elas: Filtro Rigaku, Filtro Qualy, Filme tampado, Filme poroso, Pastilha de ácido bórico de 4 e 5 gramas e Pastilha de Cera. Com a análise técnico-econômica, foi possível constatar que o método mais confiável do ponto de vista técnico foi o filme poroso, sendo também a metodologia de mais custo de preparação. Conclui-se que o trabalho fornece não somente um estudo preliminar a respeito das metodologias em FRXDO, mas também uma ideia a ser desenvolvida em trabalhos futuros, fornecendo um legado a comunidade acadêmica.

Palavras-chave: FRXDO, análise técnico-econômica, metodologias de preparo de amostras.

ABSTRACT

There is a lack of studies that addresses not only a technical part of an object of analysis, in industrial or laboratory process, but also the economic side. Current science values multidisciplinary studies with a high degree of specialization. The technical studies of fluorescence of rays-X dispersion of waves (FRXDO). With this problematic, this work had as objective the systematic analysis, the X-ray fluorescence, the escape of the samples with greater reliability and efficiency. Seven FRXDO analysis methodologies focused on a standard powder sample were used: Rigaku Filter, Qualy Filter, Capped Film, Porous Film, 4 and 5 gram Boric Acid Paste and Wax Paste. With a technical-economic analysis, it was possible to find the most reliable method from the technical point of view for the porous film, being also a methodology of more affordable price of preparation. It concludes that the work is not only a preliminary study of a focus on the methodologies in FRXDO, but also an idea of being done in future work, providing a legacy to the academic community.

Key-words: WDXRF, technical economic-analysis, methodologies for sample preparation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – René Descartes.	21
Figura 2 – Espectro eletromagnético.	23
Figura 3 – A clássica radiografia.	25
Figura 4 – A produção de Raios X a nível atômico.	26
Figura 5 – Excitação dos raios-X característicos.	27
Figura 6 – Interferência entre raios a nível planar.	29
Figura 7 – Faixa de aplicação dos cristais analisadores.	29
Figura 8 – Componentes sequenciais de um equipamento de WDRXF.	30
Figura 9 – Efeito fotoelétrico.	31
Figura 10 – Exemplo de análise qualitativa.	32
Figura 11 – Preparação de amostras.	34
Figura 12 – Curva de calibração.	35
Figura 13 – Equipamento Rigaku fluorescência de raios –X.	39
Figura 14 – Exemplo de análise qualitativa dos espectros $K\alpha$ (KA), $K\beta$ (KB1), $L\alpha$ (LA).	41
Figura 15 – Exemplo de análise qualitativa de um elemento leve $K\alpha$ (KA).	41
Figura 16 – Filtros Rigaku e Qualy.	43
Figura 17 – Pastilha de ácido bórico 5g.	44
Figura 18 – Prensa pneumática.	44
Figura 19 – Pastilha de cera.	45
Figura 20 – Estruturas do copo porta amostra.	45
Figura 21 – Filme tampado com fita de polipropileno.	46
Figura 22 – Filme tampado com película porosa.	46
Figura 24 – Resultados obtidos com o filtro Qualy.	49
Figura 25 - Resultados obtidos com o filtro Rigaku.	50
Figura 26 - Resultados obtidos com a pastilha prensada de ácido bórico.	51
Figura 27 - Resultados obtidos com a pastilha de cera.	52
Figura 28 - Pastilha de cera danificada.	53
Figura 29 - Resultados obtidos com os filmes tampados.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Espectros e voltagem de excitação.....	27
Tabela 2 – Condições para análises qualitativas.	32
Tabela 3 – Principais espectros medidos.	42
Tabela 4 – Especificações do reagente padrão.	48
Tabela 5 – Custo de energia elétrica por amostra de cada equipamento.	55
Tabela 6 – Custo Unitário de cada amostra produzida.	56

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ADP - Dihidrogenofosfato de Amônio
Ag - Elemento químico Prata
Al - Elemento Alumínio
As - Elemento químico Arsênio
a.C. - Antes de Cristo
Ca - Elemento químico Cálcio
Cd - Elemento químico Cádmiio
Ce - Elemento químico Cério
Cl - Elemento químico Cloro
Cr - Elemento químico Cromo
d - Distância interplanar
EDXRF - Energy Dispersive X-ray Fluorescence
E.E. - Energia Elétrica
EST - Escola Superior de Tecnologia
eV - Energia de excitação
F - Elemento químico Flúor
Fe - Elemento químico Ferro
FRXDO - Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Ondas
g - Gramas
h - Horas
I - Corrente no tubo de raios-X
K - Camada eletrônica K do átomo
K - Elemento químico Potássio
 $k\alpha$ - Primeiro espectro emitido pela camada eletrônica K
 $k\beta$ - Segundo espectro emitido pela camada eletrônica K
kV - Quilo Volts
kW - kilo Watts
L - Camada eletrônica L do átomo
 $L\alpha$ - Primeiro espectro emitido pela camada eletrônica L
 $L\beta$ - Segundo espectro emitido pela camada eletrônica L
LiF - Cristal Fluoreto de Lítio
M - Camada eletrônica M do átomo

mA - Mile Amperes
Mg - Elemento químico Magnésio
Mn - Elemento químico Manganês
mm - Milímetros
n - número de camadas
Na - Elemento químico Sódio
nm - Nano Metro
 θ - Ângulo de difração
P - Elemento químico Fósforo
Pb - Elemento químico Chumbo
PC - Contador proporcional de fluxo gasoso
PET - Cristal pentaeritritol
Pot - Potência
ppb - Parte por bilhão
Pr - Elemento químico Praseodímio
S - Elemento químico Enxofre
Sc - Elemento químico Escândio
SC - Contador de Cintilação
SEN - Seno
Si - Elemento químico Silício
Ti - Elemento químico Titânio
TXRF - Total Reflection X-Ray Fluorescence
U - Elemento químico Urânio
 μ A - Microampère
UEA - Universidade do Estado do Amazonas
 μ L - Microlitro
V - Voltagem de excitação do tubo de raios-X
Vo - Voltagem de excitação
VI - Número Romano correspondente ao número 6 (seis)
W - Watts
WD-XRF - Fluorescência de Raios X por Dispersão em Comprimento de Onda
XRF - X-Ray Fluorescence
y - Comprimento de onda dos raios-X incidentes
Zn - Elemento Zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 PENSAMENTO CIENTÍFICO.....	19
2.2 LUZ E VISÃO.....	20
2.3 RAIOS-X.....	24
2.3.1 A produção de raios-X.....	26
2.4 ANÁLISE QUALITATIVA	31
2.5 QUANTIFICAÇÃO	33
2.5.1 Erros Quantitativos	33
2.6 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	33
2.7 EFEITO DE ABSORÇÃO E EFEITO DE INTENSIFICAÇÃO	34
2.8 ANÁLISE ECONÔMICA	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS	37
3.1.1 Reagentes	37
3.1.2 Filtros a base de celulose.....	38
3.1.3 Suportes e Películas	38
3.1.4 Equipamentos Auxiliares.....	38
3.2 EQUIPAMENTO DE ANÁLISE.....	39
3.3 ANÁLISE QUALITATIVA	39
3.3.1 Procedimento de identificação dos espectros qualitativos.....	40
3.4 ANÁLISE QUANTITATIVA	42
3.5 METODOLOGIAS DE PREPARO DE AMOSTRA.....	42
3.5.1 Filtros Rigaku e Qualy.....	43
3.5.2 Pastilha de Ácido Bórico.....	43
3.5.3 Pastilha de Cera	44
3.5.4 Filmes Tampados	45
3.6 ANÁLISE ECONÔMICA	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
4.1 ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X.....	48

4.2	FILTROS RIGAKU E QUALY	49
4.3	PASTILHA DE ÁCIDO BÓRICO	51
4.4	PASTILHA DE CERA	52
4.5	FILMES TAMPADOS	53
4.6	ANÁLISE ECONÔMICA	55
4.7	CUSTO DE DESPESA.....	55
5	CONCLUSÃO.....	57
6	PERSPECTIVAS.....	58
	REFERÊNCIAS.....	57

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a ciência tem se tornado uma área predominantemente multidisciplinar, fundamentada na execução de estudos com alto grau de especialização. Sendo assim, a química analítica ganha destaque, por ser o campo responsável pelo desenvolvimento de novas metodologias de análise, sendo estas aplicáveis às mais diversificadas categorias de pesquisas científicas. Ainda há uma grande carência na contagem de recursos analíticos para determinação quantitativa e qualitativa de espécies químicas contidas em ampla variedade de amostras. (ARAÚJO, 2018)

A sucessiva procura por métodos cada vez mais seletivos, versáteis e econômicos é um dos fatores que mantém a pesquisa nesta área, favorecendo a utilização de muitas técnicas analíticas instrumentais, com criação de metodologias cada vez mais sensíveis e confiáveis. Esta procura por novas alternativas tem sido fundamental para muitos campos da ciência. (MOREIRA, 2008)

Apesar disso, em muitos casos a instrumentação existente não apresenta sensibilidade apropriada para alguns tipos de análise. Cita-se como exemplo a das análises de elementos traços, que necessitam de muito cuidado em suas preparações. Além disso, constata-se a necessidade de modificar, em variadas situações, a natureza original da amostra, pois elas podem conter espécies interferentes ou não serem compatíveis com o equipamento disponível. Estes tópicos estão essencialmente correlacionados à forma de preparo das amostras, e isto está diretamente ligado a qualidade dos resultados obtidos. (LAUTINER et al., 2013)

Na preparação dos exemplares para análise em fluorescência de raios-X por dispersão de ondas (FRXDO), deve-se levar em consideração, além de todo o cuidado com a contaminação do material, também a faixa granulométrica das partículas presentes, ambos fatores diretamente relacionados com a metodologia de preparo de padrões amostrais. (BRIZOLA, 2008)

A FRXDO é uma técnica analítica que vem sendo aplicada para o estudo qualitativo e quantitativo da composição química de amostras específicas, com foco nas mais diversas áreas de estudo. Esta técnica, por ser instrumental, não-destrutiva e permitir a análise de vários elementos de maneira simultânea (de modo rápido e a baixo custo), tem um elevado potencial de aplicação em vários âmbitos, como por exemplo, na indústria de cosméticos e de fármacos, onde há necessidade de correlação entre os elementos essenciais e tóxicos. (NASCIMENTO, 1999)

A preparação rápida e fácil de espécimes é apenas uma das razões pelas quais a FRXDO torna-se um método tão popular de análise em muitas indústrias. Líderes mundiais nos sistemas

de análise estão na vanguarda dos métodos de preparação e desenvolvimentos, oferecendo o conhecimento e a experiência necessários para ajudar com todos os requisitos para se ter bons resultados. Mesmo que necessite de amostras elaboradas de maneira simples, a etapa de preparação é necessária para garantir a análise verdadeiramente eficaz de raios-X. (KATSANOS, 1980)

Dentro de uma metodologia bastante utilizada no meio científico, é necessário um estudo técnico-econômico aprofundado, ainda não apresentado, que compare diferentes metodologias de preparo de amostras em FRXDO, a fim de encontrar padrões de confiança para melhores resultados, levando-se em consideração tipos distintos de preparo de amostras.

Portanto, o objetivo geral deste trabalho consiste em identificar preliminarmente a sistemática de análise, em fluorescência de raios-X, que permita obter o preparo das amostras com a maior confiabilidade e eficiência.

E, dentro dos objetivos específicos, apresentam-se:

1. Realizar a análise qualitativa e quantitativa das amostras avaliadas para cada metodologia a ser estudada em FRXDO.
2. Estimar o custo unitário de produção das amostras obtidas por cada metodologia estudada.
3. Avaliar as metodologias aplicadas desde o ponto de vista técnico-econômico.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo, apresenta-se uma breve revisão da literatura referente aos assuntos abordados no trabalho, tais como: pensamento científico, luz e visão, raios-X e sua produção, as análises qualitativa e quantitativa na fluorescência de raios-X, as diferentes formas de se preparar amostras para FRXDO e a análise econômica de custo.

2.1 PENSAMENTO CIENTÍFICO

Desde os tempos antigos, o homem tem curiosidade a respeito de todos os fenômenos naturais que acontecem em suas cercanias. Relâmpagos, arco íris, movimento das marés, crescimento das plantações, o nascer e o pôr do sol, entre várias outras manifestações naturais, encantaram e ainda encantam nossa civilização. Os povos mais antigos, atribuíram a existência desses fenômenos a divindades, misticismo e mitologia, sem muitas explicações físicas ou biológicas a respeito. Pode-se atribuir a isto a pouca presença do pensamento científico, que só ganhou forma com os gregos, entre os séculos IX e VI antes de Cristo. (ALEKSANDROWCZ; MINAYO, 2006; FORATO, 2009)

A primeira constatação de pensamento científico genuíno é comumente atribuída ao pensador Tales, que viveu durante o século VI a.C. na cidade de Mileto, Grécia antiga. Através da observação da geografia local, durante suas costumeiras caminhadas nos morros ao redor de Mileto, Tales constatou algumas pedras que continham fósseis de conchas marinhas, e logo concluiu que aquele local outrora fazia parte do mar. Isso o levou a pensar que o mundo era constituído primordialmente de água. Este pensamento era científico porque fornecia fatos em favor de suas colocações, não havendo referência a deuses ou misticismo. (GUERREIRO, 2000)

A partir da evolução do pensamento científico, a natureza passou a ser investigada de maneira diferente, onde surgiram as primeiras teorias sobre os fenômenos circundantes. Outro filósofo grego desenvolveu a ideia de Tales, através da tentativa de explicar a diferença qualitativa em termos de diferença quantitativa, Anaxímenes, um dos pupilos de Tales, sugeriu como elemento fundamental não mais a água e sim o ar. Após a queda de Mileto, por volta de 495 a.C., o mundo grego passou por algumas dificuldades, mas o conhecimento adquirido sobreviveu. (MARSULO; SILVA, 2005; BERNARDO. 2005)

Em uma cidade chamada Jônia, outro filósofo continuou desenvolvendo a ideia de como o mundo havia sido formado e qual era o elemento fundamental. Heráclito considerava o fogo

como sendo o elemento responsável pelo mundo, que estava em constante estado de fluxo, sendo o fogo responsável por essas transições. (CAVALCANTI; VIADANA, 2010)

Durante o século V a.C., um engenhoso filósofo chamado Empédocles, discípulo de Pitágoras, sugeriu que o mundo fosse feito de 4 elementos principais: água (Nestis), terra (Hades), ar (Hera) e fogo (Zeus). Em sua concepção de mundo cada elemento era oriundo de uma divindade grega, mas percebe-se que em uma análise mais aprofundada podemos associar cada elemento com um estado físico e o fogo sendo a representação da energia, causando uma impressão de que Empédocles errou o alvo em sua teoria, mas o pensamento mostrou discernimento do lado prático químico. (STRATHERN, 2002)

Nota-se que tentar explicar a natureza não era uma tarefa fácil em uma época tão distante, desprovida de ferramentas que pudessem comprovar as teorias. Ao longo dos anos ocorreram diversas discordâncias entre os mais variados pontos de vista não havendo sempre uma única resposta. (VIDEIRA, 2007)

Sempre a partir da observação do meio ao seu redor e com a concepção do mundo que lhes era comum, assim funcionava a maneira de agir dos chamados filósofos -cientistas, pais dos primeiros pensamentos científicos. (GAARDER, 2012)

2.2 LUZ E VISÃO

As discussões a respeito da luz e da visão ganharam mais destaque depois da mudança na forma de pensar, construindo pontos de vista a partir de percepções naturais, dentro de um pensamento científico. O grego Empédocles tinha uma preferência a respeito do elemento fogo para explicar diversos assuntos. Não foi diferente com a forma de analisar a visão e a luz. Para ele, havia um fogo interno emitido pelos olhos como raios formando tentáculos e um fogo externo emanado pelos objetos, quando os dois entravam em contato o fenômeno da visão era presenciado. (ZAJONC, 1995)

Platão tinha pensamento parecido com o de Empédocles, mas o fogo fluía pelos olhos modificando a textura dos objetos, a corrente visual emanada se misturava com a luz do dia formando um corpo único e homogêneo em linha reta com os olhos causando a sensação da visão. (DE CHARDIN, 2005)

Aristóteles rejeitou ambas as teorias anteriores a respeito da luz e da visão. Em sua concepção, os objetos visíveis alteravam o meio transparente, essa mudança era transmitida pelo meio para os olhos do observador. A luz era uma qualidade dos corpos transparentes, não existindo propagação da luz e sim uma manifestação imediata. (FORATO, 2009)

Durante a Idade Média, alguns estudiosos árabes tiveram importante papel na evolução do pensamento a respeito da luz e da visão, baseando-se em algumas teorias gregas antigas. Ibn al-Haythan (965 – 1040), por exemplo, combinou áreas como a matemática a física e a medicina para um foco comum. Foi quem questionou o fato da luz sair dos olhos, com a simples constatação de que se precisávamos fechar os olhos ao olhar para o sol, é porque algo entrava no sistema ocular e não saía como era dito. (GORINI, 2003)

No início do século XVII, René Descartes, ilustrado na Figura 1, deu um novo vigor a pesquisa a respeito da ótica, estabelecendo novos questionamentos e uma nova direção. A sua lei da refração foi ponto de partida para as investigações de Newton e Huygens. Descartes não aceitava a ação a distância e isso exigia que algo preenchesse o espaço entre a Terra e a Lua, para ser o meio responsável pelas interações existentes. O Éter era o preenchimento no espaço entre os astros, sendo imperceptível aos sentidos, mas capaz de transmitir forças e efeitos aos materiais imersos. (KRAPAS; CÔRREA DA SILVA, 2008)

As partículas estavam em contínuo movimento no éter formando vórtices, que explicavam o movimento dos planetas em torno do Sol como uma queda dos corpos próximos a superfície da Terra. Para Descartes, a luz era uma espécie de pressão transmitida através do éter, pelo espaço. O éter adquiriu características e status de matéria, mesmo que de forma suave e imponderável, por meio de onde a luz se propaga e movimenta. A teoria cartesiana seria a primeira a prever que a luz seria uma tendência mecânica de movimento de objetos luminosos e do meio transmissor. (DA SILVA LIMA; AFONSO; PIMENTEL, 2009)

Figura 1– René Descartes.



Fonte: Krapas; Côrrea Da Silva (2008).

Com o francês Pierre Gassendi a teoria do atomismo ganhou destaque, entrando em rota de colisão com a teoria cartesiana de Descartes. A teoria atomista dispensava a existência do éter e de vórtices, Gassendi buscou uma explicação que dizia que os átomos não eram eternos, mas sim criados por Deus, o movimento e as rotas de colisão dos átomos eram controlados por uma ação divina. Essa teoria ganhou grande força e influenciou muito no seu tempo, inclusive os primeiros modelos de Newton para a luminosidade quanto para a queda dos corpos. (PORTO, 2013)

O físico holandês Christiaan Huygens, adotou uma abordagem geométrica no estudo dos fenômenos luminosos, provavelmente baseado na teoria de Descartes. Ele acreditava que a luz consistia no movimento de uma espécie de matéria, seja para considerar sua produção como também seus efeitos. Apesar da comparação, Huygens soube distinguir alguns pontos entre a luz e o som. Para ele a luz seria propagada por meio de ondas esféricas, por corpúsculos existentes no éter como uma espécie de efeito dominó, passando a energia em uma cadeia de comunicação. Portanto, Huygens explicou a luz como uma perturbação mecânica que se propagava por meio do contato entre os corpúsculos através de forças interativas atuantes. (DA SILVA, 2009; ARAUJO; SILVA, 2009)

O século XVIII foi marcado pelas teorias de Newton, com aplicações nas mais diversas áreas do saber. Em suas obras, defendeu a heterogeneidade da luz branca, e fundamentou suas teorias sem excluir a existência do éter na natureza. Sua teoria das cores explicava que a luz branca era formada por outras cores que eram perceptíveis ao se utilizar um prisma para separá-las. (GUERRA; BRAGA; REIS, 2007)

Sua teoria corpuscular pregava que o corpúsculo deveria seguir linha reta na ausência de força externa. Na reflexão, em virtude da conservação do momento linear em um choque elástico, o ângulo de incidência será igual ao de reflexão. Nesse contexto mecânico Newton entregou a comunidade científica sua obra e foi base para os demais estudos do século XIX. (DA CRUZ SILVA, 2009)

Nas primeiras décadas do século XX, o cientista francês Louis De Broglie (1892- 1987) uniu as teorias ondulatória e corpuscular. Segundo De Broglie, tanto a luz como a matéria parecem ter um comportamento: ora corpuscular, ora ondulatório, conforme se observe o fenômeno. Esse trabalho abriu o caminho que levaria Louis de Broglie, em 1924, à dualidade partícula-onda. (DE BROGLIE, 1924)

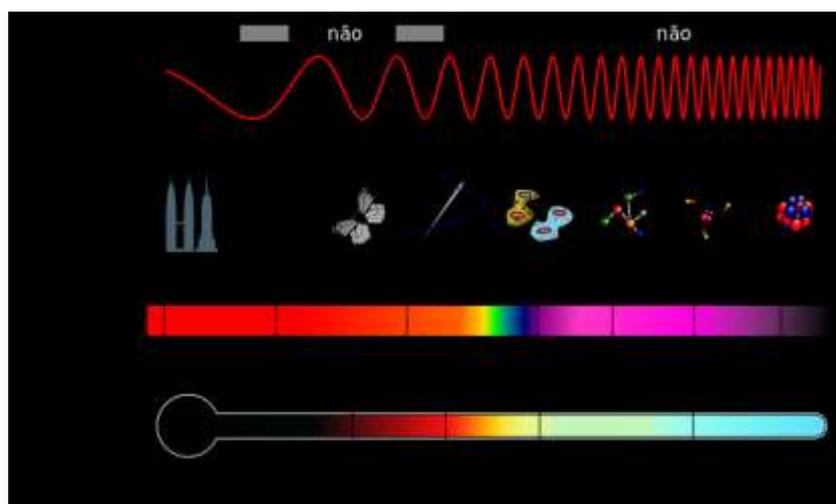
É esclarecido que a luz é um fenômeno eletromagnético, ligado a troca de energia entre elétrons. Assim, um átomo possui um determinado número de camadas onde rodeiam os elétrons. Quando estes elétrons recebem um estímulo qualquer, sofrem alterações físicas,

somente visíveis através das consequências destas alterações, a luz é uma destas consequências. (SILVA; MARTINS, 1996)

Se uma determinada quantidade de energia incidir sobre o elétron, este poderá, dependendo da quantidade de energia, se desprender de sua camada original e passar para outra, mais externa. Quando isto acontece, ao retomar seu lugar na camada de origem, o elétron libera a energia excedente desta passagem em forma de pequenos "pacotes" individualizados, pacote este denominado fóton. Fóton é, em última análise, a menor unidade daquilo que chamamos luz (ou qualquer outra radiação eletromagnética). Luz é transmitida através de fótons. (BROCKINGTON, 2005)

Na prática, o que acontece é que quando passamos uma corrente elétrica por um filamento de metal, os elétrons constituintes de tal corrente chocam-se com os átomos constituintes da rede cristalina do condutor transferindo-lhes mais energia de agitação; em decorrência do estímulo desta passagem, os elétrons das camadas mais periféricas, saltam para camadas de maior nível de energia. Como se trata de incontáveis colisões, os elétrons do filamento começam a trocar de camada e assim produzem fótons, milhões deles que são liberados dando assim a sensação da luz, a Figura 2 abaixo mostra o espectro eletromagnético e suas características conforme a frequência se altera. (LIMA; BAKKER 2011)

Figura 2 – Espectro eletromagnético.



Fonte: Moraes; Fiorio (2002).

2.3 RAIOS-X

Quando se fala em raios-X, a primeira e talvez única aplicação que se passa na cabeça da maioria das pessoas é a radiografia, processo amplamente utilizado na medicina para visualizar o interior de pessoas ou até objetos, através de uma chapa e uma fonte de raios-X. Graças ao cientista Wilhelm Conrad Roentgen, nascido em 27 de março de 1845, em Lennen, na Província do Baixo Reno, na Alemanha, que essa técnica foi trazida ao nosso dia-a-dia. (BLEICHER; SASAKI, 2000)

Roentgen publicou seu primeiro trabalho em 1870, sobre o aquecimento específico de gases, seguido alguns anos após por um artigo sobre a condutividade térmica dos cristais. O nome de Roentgen, entretanto, está associado principalmente com sua descoberta dos raios que chamou de "raios-X", por desconhecer inicialmente sua natureza, daí a associação com a incógnita "X". (MARTINS, 2017)

Em 8 de novembro de 1895, Roentgen trabalhava em seu laboratório em Wurzburg, na Baviera. O ambiente estava escuro, uma vez que seus experimentos se relacionavam com fenômenos luminosos. Ele estava interessado nos raios catódicos e na determinação de seu alcance, após emitidos pelos tubos de Crookes submetidos a descargas elétricas. Surpreendentemente, observou que quando seu tubo foi submetido à descarga elétrica, um objeto em outro canto do laboratório brilhou. Era um écran recoberto por uma emulsão de bário, localizado a dois metros para reagir à emissão de raios catódicos, tal como ele imaginava. (ROENTGEN, 1898)

Mergulhado durante semanas em seu laboratório, imediatamente iniciou uma série de experimentos, colocando diversos materiais entre o tubo e o écran para testar os novos raios. Publicou em 1896 um de seus importantes trabalhos a respeito dos estudos que vinha fazendo com essa nova forma de energia, "On a new kind of rays" onde mostrou para o mundo sua descoberta e anexou a imagem famosa da mão de sua esposa vista de maneira impressa, com reflexo de seus ossos e do anel que utilizava no momento, ilustrada abaixo na Figura 3. (ROENTGEN, 1896)

Figura 3 – A clássica radiografia.



Fonte: Roentgen (1896).

Recebeu em 1901 o prêmio Nobel em física pelos seus trabalhos. A utilização imediata da descoberta de Roentgen foi na medicina, por causa da visibilidade do corpo humano que o método possibilitava. Somente na década de 40 que as aplicações foram voltadas para a química analítica, quando o primeiro equipamento de XRF tornou-se economicamente viável no mercado. (DA SILVA LIMA, 2009)

Raios-X são definidos como radiação eletromagnética que possui comprimento de onda entre 0,005 e 10 nm. Algumas de suas propriedades são a invisibilidade ao corpo humano e a absorção em diferentes processos quando interagem com a matéria. Os raios-X são difratados nas superfícies cristalinas, possuindo energia suficiente para ionizar gases e camadas atômicas internas através da absorção fotoelétrica, fenômeno que permite a análise por fluorescência de raios-X. (BICHINHO, 2003)

A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X é um método analítico quali-quantitativo baseado na medida das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando esta é devidamente excitada. Diferentes processos podem ocorrer quando fótons de raios-X incidem sobre um determinado material. Esses processos dependem da energia dos fótons da radiação primária e da decomposição do material irradiado. (NASCIMENTO et al., 1991)

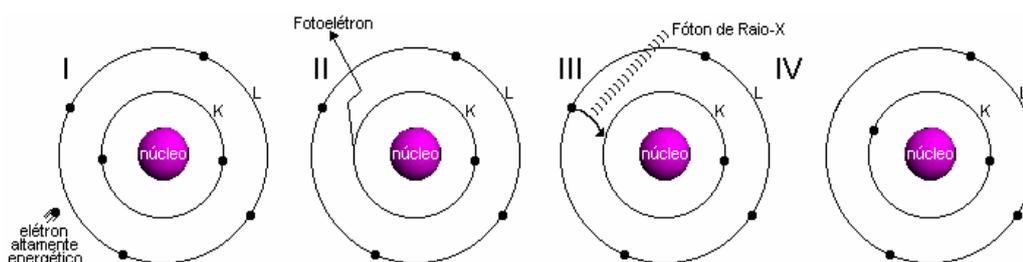
Entre eles estão: Efeito Rayleigh (espalhamento coerente): neste caso a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e energia em relação à onda incidente. Efeito Compton (espalhamento incoerente): neste caso a onda espalhada não tem direção definida, não mantém a fase nem a energia. Efeito Fotoelétrico: o fóton incidente é completamente absorvido e parte

da sua energia é utilizada para ejetar um elétron. A técnica caracteriza-se principalmente pelo fato do preparo das amostras ser simples e em alguns casos nem ser necessária, e tem a vantagem adicional de que a análise muitas vezes não é destrutivo. (DA SILVA, 2007)

2.3.1 A produção de raios-X

A geração dos raios-X começa no momento que uma partícula de alta energia sofre desaceleração. O método mais comum para produção dos mesmos é fazendo com que um elétron energizado (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo), a Figura 4 indica a criação de raios-X, utilizando as camadas K e L a nível atômico para exemplificar o processo. (BLEICHER; SASAKI, 2000)

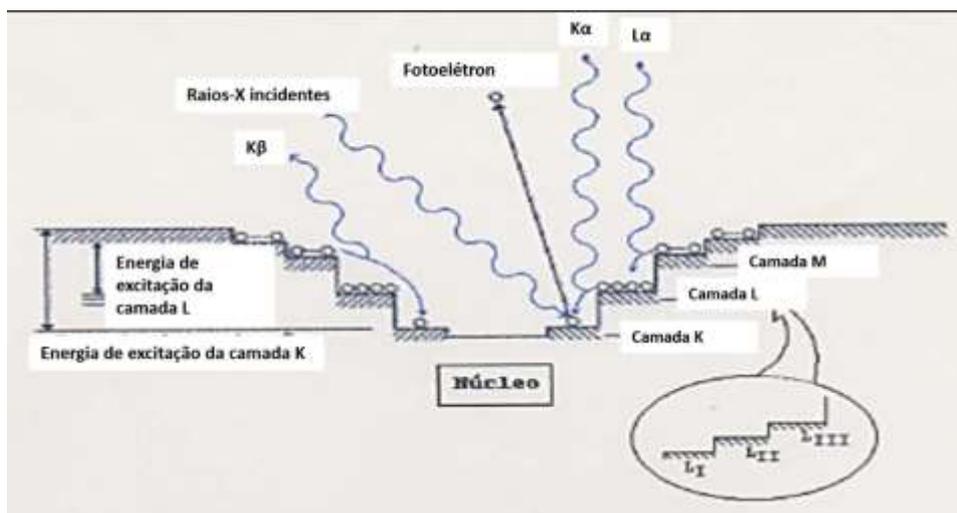
Figura 4 – A produção de Raios X a nível atômico.



Fonte: Bleicher; Sasaki (2000).

A Figura 5 mostra a incidência de fótons de alta energia em uma amostra, que atingem o alvo, fazendo com que elétrons da camada mais interna (K) de um átomo sejam liberados na forma de fotoelétron, provocando uma vacância nessa camada. Para reorganização energética da estrutura atômica, um outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K, liberando energia na forma de raio-X. A diferença de energia entre as duas camadas é justamente a quantidade de energia que esse elétron liberou para ocupar uma camada mais interna, sendo então chamados de raios-X fluorescentes. (GLOVER; CHAIN; SHANK, 1996)

Figura 5 – Excitação dos raios-X característicos.



Fonte: Masters (2008).

A energia de excitação da camada K é a energia mínima dos raios-X incidentes, necessária para a excitação das linhas das séries K ($K\alpha$ e $K\beta$). O comprimento de onda limite de absorção é a energia mínima que é convertida em comprimento de onda. (POTTS et al., 2000) A Tabela 1 abaixo mostra os espectros de determinados elementos, e a sua respectiva energia mínima dos raios-X incidentes necessários para o processo de excitação das linhas.

Tabela 1– Espectros e voltagem de excitação.

Espectro	Voltagem de excitação
Ti $K\alpha$	4,95
Cu $K\alpha$	8,86
Mo $K\alpha$	20,00
Ag $K\alpha$	25,50
Eu $K\alpha$	48,60
W $L\alpha$	12,10
U $L\alpha$	21,70
W $K\alpha$	69,30
U $K\alpha$	115,00

Fonte: Masters (2008).

A relação aproximada entre a intensidade dos raios-X característicos e a voltagem do tubo é obtida pela seguinte relação representada na equação 1: (RUSTICHELLI, 1975)

$$I \propto (V - V_0)^n I \quad (01)$$

Onde:

V: Voltagem do tubo de raios-X.

V₀: Voltagem de excitação.

I: Corrente no tubo raios-X.

n: número de camadas

A passagem de n=2 para n=1 ocorre gradualmente. A voltagem de excitação (V) corresponde aritmeticamente à energia de excitação (eV).

A XRF era feita exclusivamente por espectrômetros por dispersão por comprimento de onda (Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence – WD-XRF) até os primeiros anos da década de 1960, tendo como base a lei de Bragg - equação 02. (RUSTICHELLI, 1975)

$$\gamma = 2d \times \text{SEN}\theta \quad (02)$$

Onde:

γ : comprimento de onda dos raios – X incidentes.

d: distância interplanar.

θ : ângulo de difração.

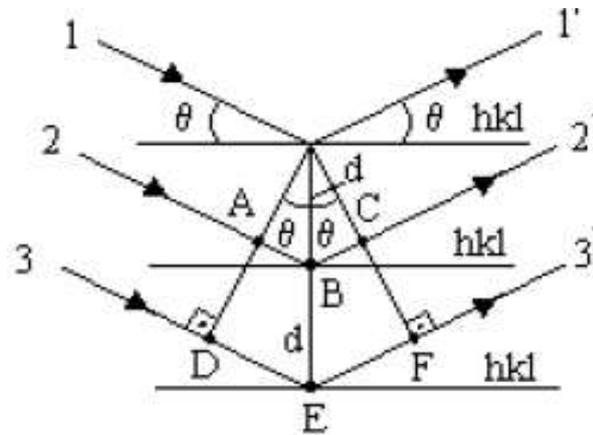
Após o desenvolvimento do detector semicondutor de Si(Li), que discrimina raios-X de energias próximas, surgiu a fluorescência de raios-X por dispersão de energia (c), ou fluorescência de raios-X não-dispersiva, com instrumentação mais econômica e aplicação prática facilitada. (KRAMAR, 1997)

A Reflexão Total (TXRF), outro método de análise de amostras por raios-x, teve desenvolvimento mais recente. Tem-se como foco a análise de elementos e traços (na faixa de ppb – parte por bilhão) em amostras líquidas (em microlitros), para pesquisas ligadas ao interesse e aos impactos ambientais, estritamente em pesquisas de águas superficiais e de

qualidade de produtos com alto índice de clareza. (ALBERS et al., 2002)

O fenômeno da difração de raios-X através de um cristal é utilizado para dispersar os raios-X. O cristal é chamado cristal analisador e um monocristal é utilizado para difração. O cristal analisador ideal é empregado de acordo com o comprimento de onda dos raios-X característicos fluorescentes, como indicado na Figura 6. (ADAMS; JANSSENS; SNIGIREV, 1998)

Figura 6 – Interferência entre raios a nível planar.



Fonte: Bleicher; Sasaki (2000).

O cristal analisador é escolhido de acordo com a região do comprimento de onda dos espectros analíticos, na Figura 7 está a classificação dos cristais analisadores e suas respectivas faixas de aplicação. (ADAMS; JANSSENS; SNIGIREV, 1998)

Figura 7 – Faixa de aplicação dos cristais analisadores.

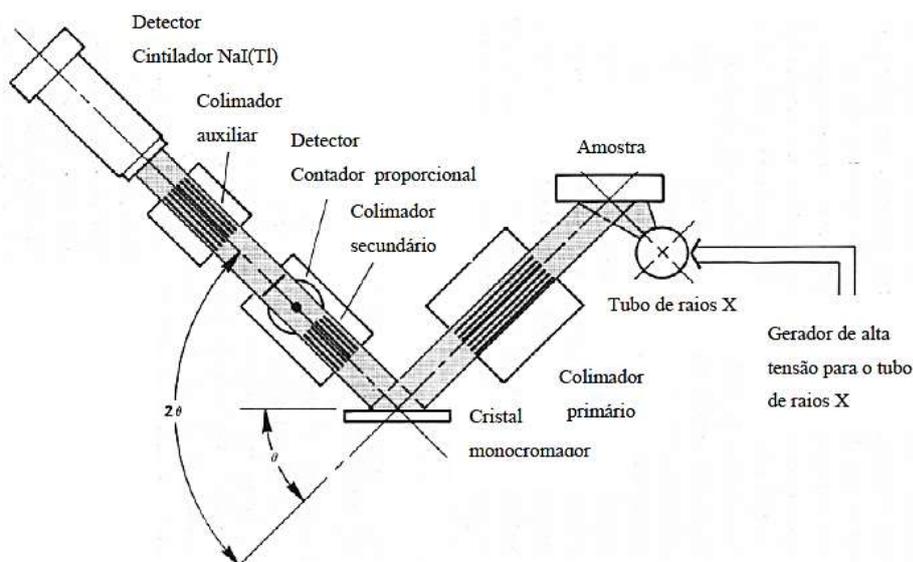
Nº Atômico	5	6	7	8	9	11	12	13	14	15	16	17	19	20	22	23	24	25	26	27	28	29	30	33	60	
Linhas K	B	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Hd	
Linhas L												48	56	Ba				~				74		82		
LiF (200)																										
LiF (220)																										
EDDT																										
PET																										
Ge																										
ADP																										
RAP																										
TAP																										
RX-4																										
RX-5																										
RX-8																										
RX-30																										
RX-35																										
RX-40																										
RX-50																										
RX-70																										

Fonte: Masters (2008).

Alguns cuidados devem ser tomados na escolha dos cristais. Elementos muito leves, do Hidrogênio até o Oxigênio, têm comprimentos de onda tão longos que cristais comuns não conseguem detectar. Nesse contexto cristais de multicamadas são mais aplicáveis. Alguns cristais são sensíveis a umidade, perdendo sua capacidade de difração ao longo do tempo, por isso é importante manter o interior da câmara de análises em vácuo mesmo com equipamento desligado. Amostras muito ácidos ou alcalinas podem danificar os cristais, diminuindo sua capacidade de reflexão. É possível utilizar o polimento especial desses cristais em casos de danificação. (MASTERS, 2008)

Os principais componentes, ilustrados na Figura 8, de um equipamento espectrômetro de WDXRF são: gerador de alta tensão, tubo de raios-X, colimadores, cristais difratores, detectores e dispositivos eletrônicos que convertam o sinal recebido. (MARKOWICZ, 2002)

Figura 8 – Componentes sequenciais de um equipamento de WDXRF.



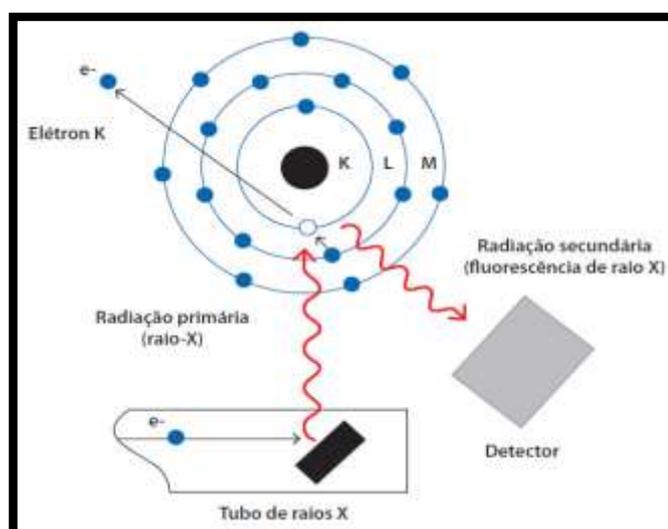
Fonte: Markowicz (2002).

A técnica de FRXDO é aplicada para determinação qualitativa e quantitativa de constituintes de diversos tipos de materiais. Suas principais vantagens são: alta sensibilidade, metodologias rápidas e não destrutivas e análises químicas multielementares. O sistema de FRXDO quando comparado com EDXRF, apresenta maior sensibilidade principalmente com elementos mais leves como cloro, fósforo, enxofre, silício, alumínio, sódio e flúor. Como desvantagem a necessidade de cristais difratores e aparatos mecânicos caros e conseqüentemente em ensaios de maior custo. (SCAPIN, 2003)

2.4 ANÁLISE QUALITATIVA

O método FRXDO funciona através da incidência de uma radiação de alta energia no material, que excita os elétrons das camadas mais internas dos elementos. Para que seja recuperado o balanço energético do átomo, um elétron mais externo libera uma quantidade de energia e preenche a vacância, podendo-se através dos comprimentos de onda dos Raios-X emitidos identificar os elementos presentes na amostra, efeito ilustrado na Figura 9. (CLAUSER, 1974)

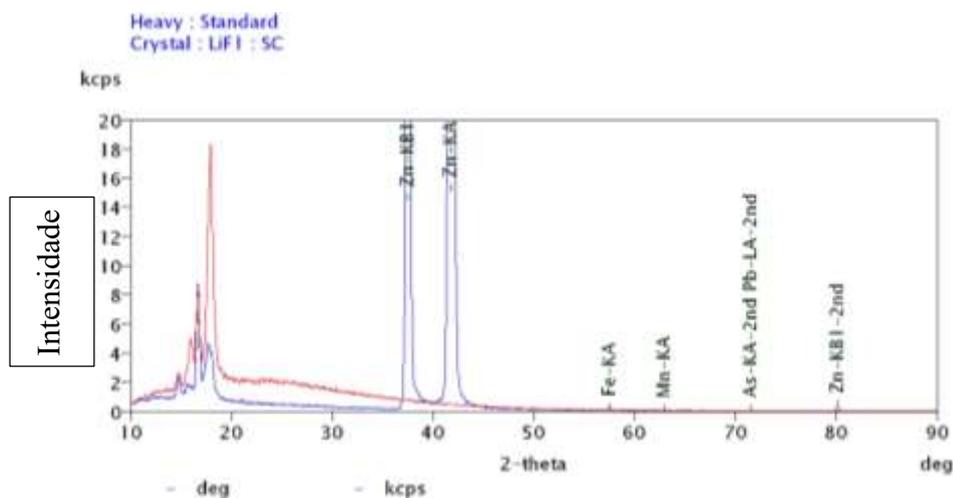
Figura 9 – Efeito fotoelétrico.



Fonte: University Laboratory Experiments (2015).

Os raios-X fluorescentes excitados da amostra são difratados através do cristal analisador. Os raios-X difratados são detectados pelo Contador através do circuito eletrônico e as intensidades obtidas podem ser gravadas em função do ângulo. Através da determinação do espectro de uma amostra pode-se identificar os elementos que a compõem, um exemplo de como identificar estes espectros na análise está ilustrado na Figura 10. (CLAUSER, 1974)

Figura 10 – Exemplo de análise qualitativa.



Fonte: Própria (2019).

As condições para análise qualitativa foram as seguintes: a voltagem aplicada no tubo foi de 40 a 60 KV, no caso do analito ser o principal componente, a corrente do tubo foi ajustada para baixas mA para realização das medidas. No caso de análises de elementos traços, a corrente do tubo foi ajustada para alta amperagem. O cristal analisador, o detector e a atmosfera dos raios-X foram selecionados como mostra a Tabela 2. Por fim, a atmosfera utilizada foi a de vácuo, porém quando a amostra tem tendência de espalhar no suporte com facilidade, ou em análises de líquidos, torna-se necessária uma atmosfera de ar. (CLAUSER, 1974)

Tabela 2 – Condições para análises qualitativas.

Intervalo de determinação dos elementos	Detector	Cristal	Atmosfera
22 Ti – 92 U	SC	LiF	Vácuo (Ar)
13 Al – 22 Ti	PC	EDDT (PET)	Vácuo
12 Mg	PC	ADP	Vácuo
11 Na – 9 F	PC	TAP (RAP)	Vácuo
15 P – 20 Ca	PC	Ge	Vácuo

Fonte: Dairix (2010).

2.5 QUANTIFICAÇÃO

As análises quantitativas são possíveis porque a intensidade dos raios-X fluorescentes depende do teor dos elementos. Entre os fatores que afetam a precisão das medidas pode-se citar a rugosidade da superfície da amostra, a variação estatística e a interação dos raios-X com os elementos contidos na amostra.

2.5.1 ERROS QUANTITATIVOS

A avaliação dos resultados obtidos em análises quantitativas é um trabalho analítico muito importante. Os fatores de erro estão classificados em erros atribuídos a amostra e erros atribuídos ao equipamento. Quanto aos erros relacionados ao equipamento estão: erros estatísticos dos raios-X; perda de contagem; sobreposição de espectros e estabilidade do equipamento. Já os erros relacionados ao método de preparação de amostra podem-se citar: homogeneidade da amostra; efeito da superfície da amostra; tamanho do grão de amostras em pó e método de pulverização; efeito dos elementos coexistentes na amostra e acuidade do valor da análise química. (DE CASTILHO; VELOSO, OLIVEIRA, 2012)

Os erros atribuídos ao equipamento provem principalmente da expansão térmica do cristal analisador devido a flutuação da temperatura ambiente. Por esta razão a temperatura da sala onde o equipamento está instalado deve ser mantida com uma flutuação máxima de 2 graus Celsius. (DE CASTILHO; VELOSO, OLIVEIRA, 2012)

2.6 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Não é exagerado dizer que os erros quantitativos nas análises por fluorescência de raios-X devem ser atribuídos a preparação das amostras. Consequentemente, é muito importante tomar o máximo cuidado com a preparação das mesmas. (MACUÁCUA, 2011)

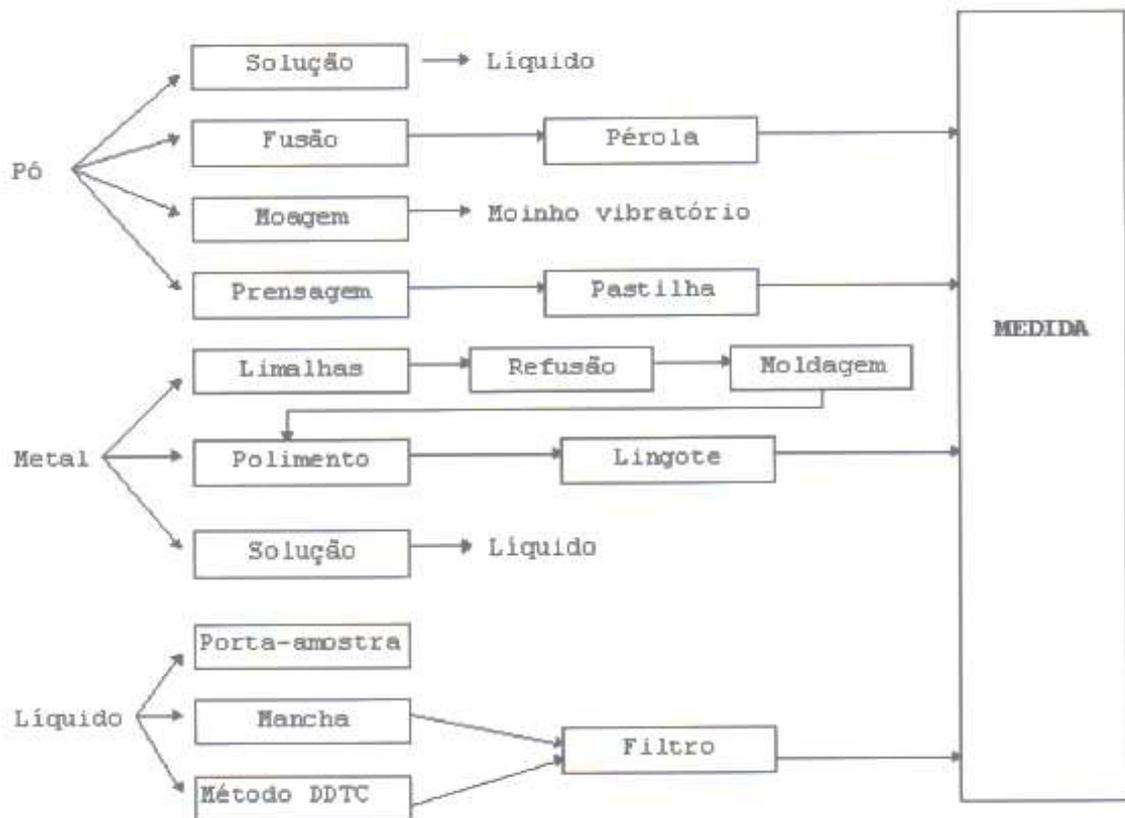
Uma substância estranha que contamine a superfície de uma amostra vai excitar fortemente os raios-X fluorescentes. A rugosidade e as ranhuras nas superfícies das amostras são fatores de erros. Além disso, amostras que apresentem segregação podem causar erros em análises quantitativas pela diferença de composição entre a superfície e o interior da amostra. (TESMER; NASDASI, 1995)

Desde que amostras com maior diâmetro são mais sensíveis, diâmetros em torno de 32 a 45 mm são desejáveis. Na Figura 11, são mencionados os métodos de preparação de acordo

com a forma de cada tipo amostra. Majoritariamente as metodologias utilizadas neste trabalho foram da categoria “pó”, sendo preparadas através de uma solução, de fusão e prensagem.

A solução foi impregnada em filtros a base de celulose, sendo eles de duas marcas distintas, Rigaku e Qualy. A fusão foi realizada com cera orgânica, e a prensagem realizada com substâncias aglutinantes: ácido bórico.

Figura 11 – Preparação de amostras.



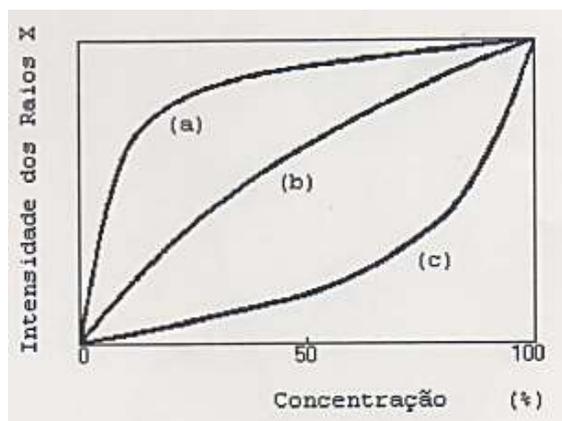
Fonte: Dairix 2010.

2.7 EFEITO DE ABSORÇÃO E EFEITO DE INTENSIFICAÇÃO

A curva de calibração é geralmente vista como na Figura 12. A curva (a) indica a relação entre a intensidade de um elemento pesado em meio a elementos leves. Desde que o efeito de absorção pelos elementos leves, no espectro analítico de elementos pesados, é relativamente pequeno, a intensidade aumenta rapidamente no início com o aumento do teor do elemento pesado. A curva (b) é observada em uma amostra na qual os elementos têm números atômicos próximos. Neste caso, a absorção pelo elemento a ser analisado é um pouco maior que a dos outros elementos. A curva (c) é o caso oposto ao caso (a), no qual a absorção pelo elemento a

ser analisado é um pouco mais baixa que a de outros elementos. (GLAUGLITZ; VO-DINH, 2006)

Figura 12 – Curva de calibração.



Fonte: Masters (2008).

Como amostras padrão para confecção de curvas de calibração deve-se utilizar aquelas cuja relação entre os componentes seja semelhante à da amostra desconhecida. Isto é importante para evitar a influência dos efeitos de absorção e intensificação. (TOLEDO, 2003)

O efeito de intensificação ocorre quando o comprimento de onda do espectro do elemento de alto teor está próximo do comprimento de onda do limite de absorção do espectro medido, e ainda está do lado dos comprimentos de onda mais curtos. Contudo, os casos importantes de efeitos de intensificação são poucos se comparados com os de efeito de absorção. (SHARMA; SCHULMAN, 1999)

2.8 ANÁLISE ECONÔMICA

Por razões tanto econômicas quanto ambientais a química tem a obrigação de otimizar os seus métodos de síntese, de forma a obter o produto desejado com o máximo de conversão e seletividade e com geração do mínimo de subprodutos e rejeito. Esse conceito, denominado “economia atômica” foi formulado na década de 90 por Trost e Sheldon. (TROST, 1991)

Torna-se importante otimizar processos de análise para gastos cada vez menores com reagentes e energias (elétrica, térmica) e resultados cada vez melhores e mais baratos. Isso torna o preço tanto para quem produz quanto para quem consome ciência, mais baixo, facilitando os caminhos para o desenvolvimento dentro do país. (STRAUCH, 2008)

Sendo um processo de análise pouco comum no Brasil, a fluorescência de raios-X também conta com equipamentos mais caros, por consequência seus processos de análise como um todo exige grandes esforços financeiros. Neste contexto, exige-se uma quantidade ainda maior de estudos sobre o processo de análise com os raios-X fluorescentes de forma a entregar resultados melhores com preços menores.

Para chegar ao resultado final deste estudo, é preciso identificar o custo de produção, ou despesa de produção, de cada amostra produzida com sua respectiva metodologia de preparação. Fatores como energia elétrica consumida, reagentes utilizados, tipo de material para suporte da amostra são estudados nesta etapa.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, dividido em 6 seções, são apresentados os materiais utilizados no trabalho; o equipamento de análise e sua tecnologia; a metodologia de análise qualitativa e quantitativa; cada uma das 7 metodologias (filtro Qualy, filtro Rigaku, pastilha de ácido bórico de 5 e 4 gramas, pastilha de cera, filme tampado e filme poroso) e pôr fim a obtenção dos resultados técnicos e econômicos propostos nos objetivos deste trabalho. Para cada metodologia de preparo obtém-se um procedimento de execução distinto, porém, todas foram analisadas pela ótica da mesma ferramenta econômica (custo de despesa), assim como a mesma análise qualitativa e quantitativa.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais e equipamentos utilizados neste trabalho pertencem as estruturas dos laboratórios do Grupo Crowfoot de Métodos de Raios-X e HUB – Tecnologia e Inovação, localizados na Escola Superior de Tecnologia – EST. Espaços fornecidos pelos pesquisadores Cláudia Cândido Silva e Ricardo Lima Serudo, respectivamente.

3.1.1 REAGENTES

- Ácido Bórico (Merck)
- Cera Orgânica (Rigaku)
- Sulfato de Zinco (Merck)
- Água

Os reagentes acima foram utilizados na confecção das amostras em cada metodologia. Ácido bórico foi a substância aglutinante para prensagem. A cera orgânica foi base de fusão na formação de pastilhas com cera, o sulfato de zinco foi o reagente padrão que serviu como base padrão para todas as metodologias e a água foi a matriz de diluição para formação da solução com sulfato de zinco na metodologia de utilização de filtros.

3.1.2 FILTROS A BASE DE CELULOSE

- Filtro (Rigaku)
- Filtro (Qualy)

Filtros utilizados na metodologia de solução, diferenciaram-se no diâmetro de suas estruturas, Rigaku com 20 mm e Qualy 25 mm.

3.1.3 SUPORTES E PELÍCULAS

- Suportes de polipropileno
- Película porosa (Dairix)
- Película de polipropileno
- Porta amostras metálico (Rigaku)

O porta amostra metálico serve como base para análises na bandeja do equipamento Rigaku de raios-X. Os demais suportes foram utilizados em cada uma de suas respectivas metodologias, melhor detalhadas nas seções a seguir.

3.1.4 EQUIPAMENTOS AUXILIARES

- Pipeta automática
- Almofariz
- Pistilo de ágata
- Becker 100 mL
- Chapa térmica
- Prensa pneumática (Teclago)
- Espátula plástica
- Balança analítica (Shimadzu)

3.2 EQUIPAMENTO DE ANÁLISE

As análises foram realizadas em equipamento de fluorescência de raios-X por dispersão de ondas da marca Rigaku, modelo Supermini (Ilustrado na Figura 13), com tubo de paládio, tempo de exposição de 200 segundos e potência de 400 W, com análise dos elementos químicos com número atômico entre 11 e 92 (Flúor a Urânio). As condições foram ajustadas, levando-se em consideração a matriz da amostra e o suporte da amostra. Foram utilizados nas análises os cristais analisadores Fluoreto de Lítio - LIF 200, Pentaeritritol - PET e RX25, assim como os detectores SC (contador de cintilação) e PC (contador proporcional de fluxo gasoso). O equipamento dispunha de uma bandeja de capacidade máxima de 12 amostras a serem analisadas por vez.

Figura 13 – Equipamento Rigaku fluorescência de raios –X.



Fonte: Própria (2019).

3.3 ANÁLISE QUALITATIVA

A construção do espectrograma de fluorescência de raios-X ocorreu através da detecção de cada fóton de energia liberado pela amostra em cada ângulo de giro do detector. Na qual possui uma velocidade de 0,01°/seg. Varrendo-se um total de 90°. Diante disso, gerou-se uma grande variedade de dados através dessa técnica, fornecendo assim, um ângulo que se relaciona com a intensidade de cada radiação característica, que foi associada à quantidade do elemento químico no material ou ao ruído do efeito matriz. (MULLER et al., 2006)

As condições para análise qualitativa foram as seguintes: a voltagem aplicada no tubo foi de 40 a 60 KV, no caso do analito ser o principal componente, a corrente do tubo foi ajustada para baixas mA para realizar as medidas. No caso de análises de elementos traços, a corrente

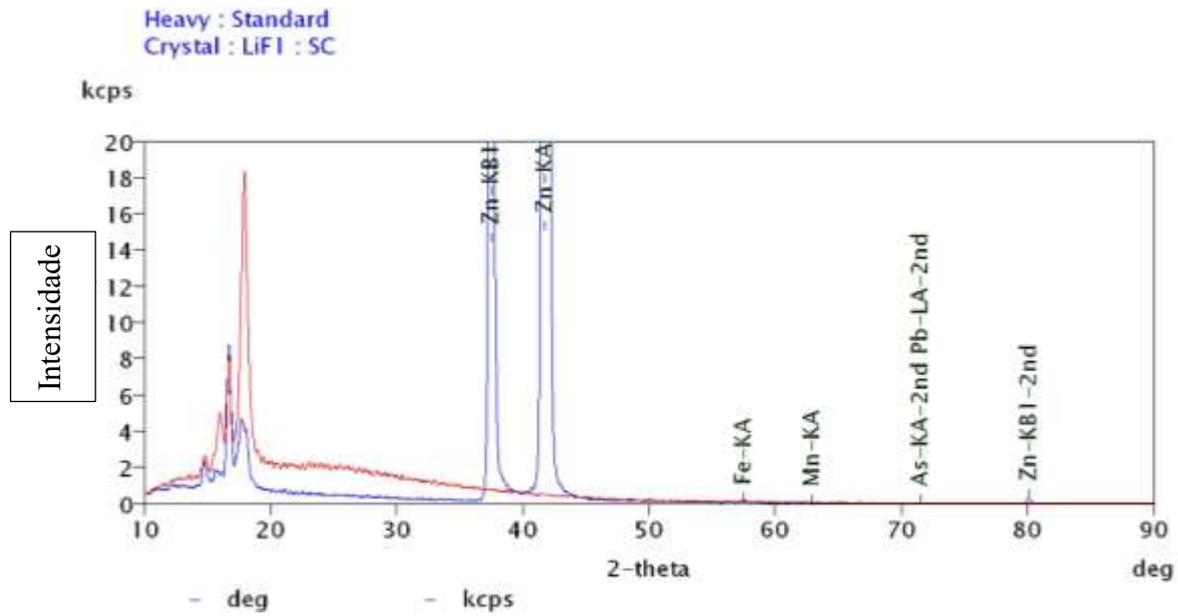
do tubo foi ajustada para alta amperagem.

Os cristais analisadores (PET, RX25 e LiF200) foram selecionados de acordo com a região de comprimento de onda dos espectros analíticos de cada elemento. Ambos os detectores SC e PC foram utilizados em todas as análises. Por fim, a atmosfera utilizada foi a de vácuo, porém quando a amostra apresentava tendência de espalhamento no suporte com facilidade, ou em análises de líquidos, utilizou-se necessariamente uma atmosfera de ar.

3.3.1 PROCEDIMENTO DE IDENTIFICAÇÃO DOS ESPECTROS QUALITATIVOS

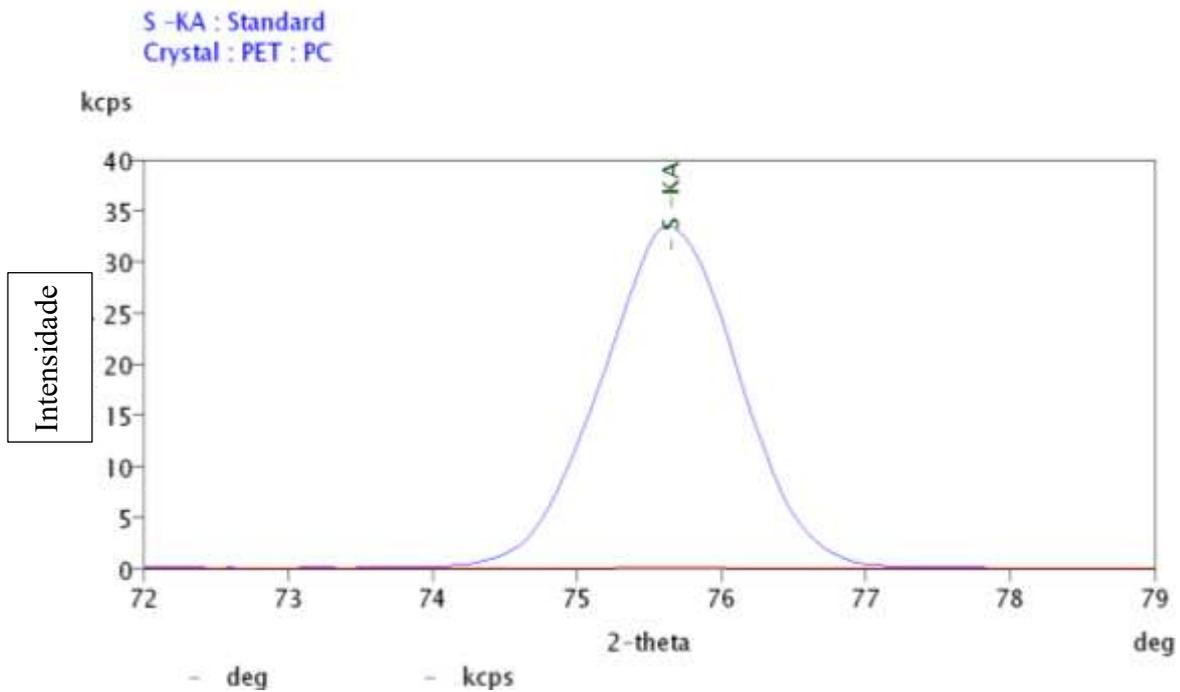
- (1) Identificou-se os raios-X característicos do material do tubo, e as linhas de difração de alta ordem.
- (2) Leu-se o ângulo (2θ) de um pico de alta intensidade.
- (3) Identificou-se todos os espectros elementares no gráfico. A análise qualitativa foi realizada através da identificação dos picos energéticos gerados, sempre observando os espectros $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$. Os demais picos foram utilizados como análise auxiliar (Figura 14).
- (4) Identificou-se os elementos leves individualmente (Figura 15). Os espectros remanescentes pertencem as séries L e M de elementos pesados ou são linhas de difração de alta ordem.

Figura 14 – Exemplo de análise qualitativa dos espectros $K\alpha$ (KA), $K\beta$ (KB1), $L\alpha$ (LA) e $L\beta$.



Fonte: Própria (2019).

Figura 15 – Exemplo de análise qualitativa de um elemento leve $K\alpha$ (KA).



Fonte: Própria (2019).

3.4 ANÁLISE QUANTITATIVA

Para cada elemento encontrado foi realizada a quantificação utilizando-se padrões matemáticos já conhecidos, os quais foram submetidos às mesmas condições de análise das amostras, os espectros medidos estão na Tabela 4. Suas quantificações foram realizadas baseando-se em suas intensidades (cps/uA) utilizando-se o programa ZSX – Spectrometer Status. (GOODRICH; WINTER, 2007)

Tabela 3 – Principais espectros medidos.

Elemento medido	Espectro
9 F – 47 Ag	K α
48 Cd – 58 Ce	K α , L α
59 Pr – 92 U	L α

Fonte: DAIRIX (2010).

Uma amostra de cada tipo de filtro, suporte ou reagente foi utilizada em branco, para servir de referência durante o processo de análise, possibilitando diferenciar o que de fato provinha da amostra ou estava contido na composição do porta amostra. Uma vez ajustados os parâmetros para análise, pode-se comparar os resultados obtidos pelos métodos diferentes de preparação de amostras, descritas na sequência.

3.5 METODOLOGIAS DE PREPARO DE AMOSTRA

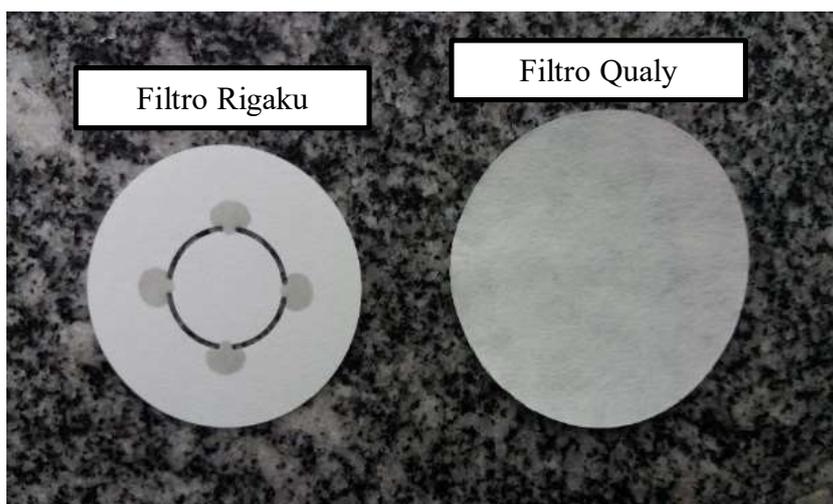
Neste capítulo são apresentados os procedimentos de cada uma das metodologias de preparo de amostras. Muitos dos erros quantitativos conhecidos são atribuídos ao preparo das amostras, sendo assim, alguns cuidados básicos foram tomados em todos os procedimentos, como a utilização de luvas para evitar contaminação das amostras e demais materiais. Todas as amostras foram preparadas e analisadas logo em seguida, evitando efeito da oxidação e da volatilização, provenientes da ação do tempo de exposição da amostra ao ambiente. Por fim, foram preparadas triplicatas de cada tipo de amostra estudada.

3.5.1 FILTROS RIGAKU E QUALY

O sulfato de zinco ($ZnSO_4$) é um composto químico cristalino incolor e solúvel em água (1,7 kg/L). Logo, uma das possíveis formas de realizar a análise com esta amostra foi diluindo a mesma em água, e impregnando-a nos filtros a base de celulose (Rigaku e Qualy), mostrados na Figura 16. Foram preparadas amostras com uma solução de sulfato de zinco com 10% de sólidos diluídos, as mesmas foram impregnadas nos filtros, com cerca de 10 μ L pipetados no centro.

A diferença entre os dois filtros consiste no diâmetro de sua estrutura, tendo o filtro Qualy um diâmetro 15% maior que o filtro Rigaku. Além disso, a estrutura limitante no centro do filtro Rigaku.

Figura 16 – Filtros Rigaku e Qualy.



Fonte: Própria (2019).

3.5.2 PASTILHA DE ÁCIDO BÓRICO

Uma substância reagente, ácido bórico, foi utilizada como matriz aglutinante para análise da amostra. Através de uma prensa pneumática (Figura 18) a prensagem foi feita em torno de 16 bar de pressão (Figura 17), cerca de 4 e 5 gramas de ácido bórico para 1 grama de amostra.

Figura 17 – Pastilha de ácido bórico 5g.



Fonte: Própria (2019).

Figura 18 – Prensa pneumática.



Fonte: Própria (2019).

3.5.3 PASTILHA DE CERA

Metodologia similar ao de pastilha de ácido bórico, por se tratar de uma pastilha, porém utiliza-se a cera como matriz aglutinante. A preparação foi realizada pela aglutinação através de calor, onde a cera foi forçada a trocar de fase por meio de uma chapa térmica e ao esfriar e solidificar novamente a pastilha será moldada, como mostra a Figura 19. Utilizou-se 4 gramas de cera para 1 grama de amostra. Não houve utilização de prensa pneumática, os moldes dispostos foram a base para confecção das pastilhas.

Figura 19 – Pastilha de cera.



Fonte: Própria (2019).

3.5.4 FILMES TAMPADOS

Por se tratar de uma amostra em pó, deve-se certificar-se que a granulometria do material é a mais uniforme possível, a faixa granulométrica considerada ótima para análise é abaixo de 200 mesh (0,074mm). O material foi pulverizado com auxílio de pistilo e almofariz de ágata, e em seguida depositado no interior dos suportes, como na Figura 20, que por sua vez foi bem isolado com fita de polipropileno, como ilustrado na Figura 21. A película de polipropileno não permite a passagem de ar ou qualquer material. (Dairix, 2010)

Figura 20 – Estruturas do copo porta amostra.



Fonte: Própria (2019).

Figura 21 – Filme tampado com fita de polipropileno.



Fonte: Própria (2019).

Como forma de adaptação da metodologia do filme tampado, adicionou-se uma película porosa, que permitiu a extração do ar, permitindo a formação de atmosfera de vácuo em melhores condições. A Figura 22 mostra a película porosa alocada na estrutura do suporte.

Figura 22 – Filme tampado com película porosa.



Fonte: Própria (2019).

3.6 ANÁLISE ECONÔMICA

Na análise do custo de despesa, levou-se em conta 3 fatores principais: energia elétrica gastada por equipamento, quantidade de cada reagente utilizado (quantidade de ácido bórico e cera) e materiais necessários para confecção de cada amostra (papel de filtro e copo porta

amostra).

A análise de cada amostra foi feita no equipamento de fluorescência de raios-X levou cerca de 12 minutos. Levou-se cerca de 5 minutos para prensar cada pastilha. Sendo assim, o custo da energia elétrica gasta foi um produto do tempo de uso pela potência do equipamento por hora e o custo da energia, como mostrado na equação (3):

$$E.E. = Pot \left(\frac{kW}{h} \right) \times Tempo \text{ de uso } (h) \times Custo \text{ E.E. } \left(\frac{R\$}{kWh} \right) \quad (3)$$

Onde:

E.E. = Energia Elétrica por amostra;

Pot = Potência elétrica;

Tempo de uso = Tempo que o equipamento permanece em uso;

Custo E.E. = Custo da energia elétrica

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussões foram organizados em duas partes, por ordem cronológica de obtenção: resultados técnicos em fluorescência de raios-X e a análise econômica.

4.1 ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X

Os resultados de fluorescência de raios-X coletados das metodologias apresentadas neste trabalho estão apresentados nos gráficos de barra abaixo. Por se tratar de um estudo com variáveis quantitativas contínuas e qualitativas nominais, tornou-se estatisticamente interessante apresentar os resultados em gráficos do tipo barra, tendo como eixo das ordenadas a concentração do elemento em mg/g % (porcentagem de massa) e no eixo das abcissas os elementos químicos encontrados. Foram coletadas triplicatas de cada tipo de metodologia estudada.

A partir das análises dos espectros característicos de cada elemento, principalmente através das linhas K e L, foi possível identificar não só os elementos contidos nas amostras, previsivelmente os elementos Zn e S, mas também as quantidades de cada elemento em proporção (mg/g %).

A Figura 23 abaixo mostra as especificações previstas pelo fabricante do reagente padrão utilizado no estudo. Nota-se que a previsão é de no mínimo 99% de sulfato de zinco a ser encontrado nas análises, ou seja, a soma das porcentagens de zinco e enxofre deve ser próximo a 99%, percebe-se também as impurezas previstos.

Tabela 4 – Especificações do reagente padrão.

Especificações	Teor (%)
Sulfato de Zinco	99 - 100
Amônio	0,001
Arsênio	0,001
Cálcio	0,005
Chumbo	0,003
Cloretos	0,005
Ferro	0,010
Matérias Insolúveis	0,005

Magnésio	0,003
Manganês	0,002
Nitratos	0,010
Potássio	0,001
Sódio	0,050

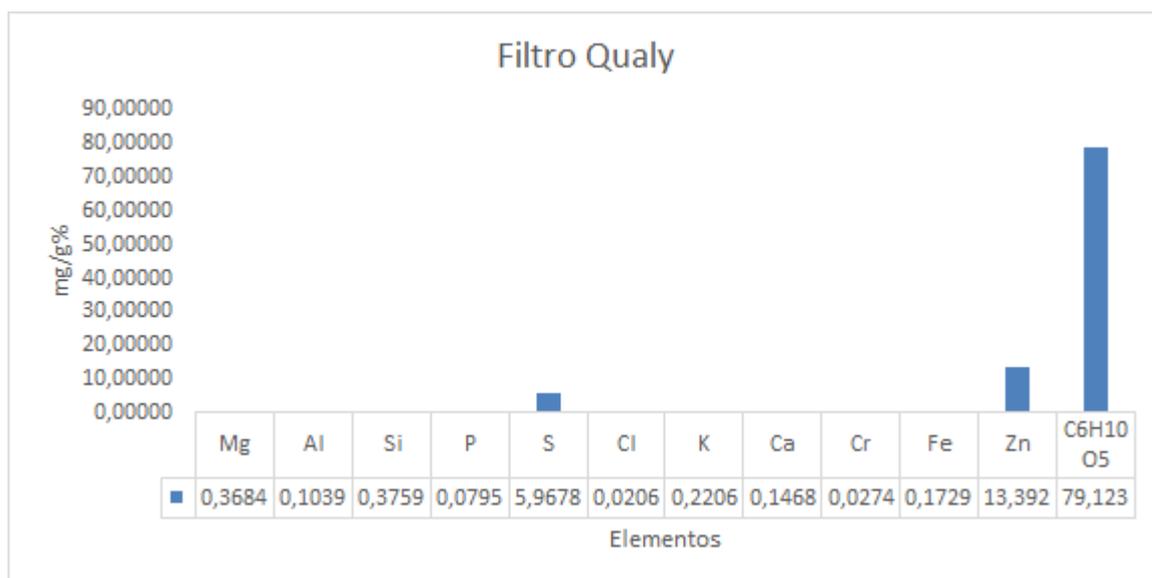
Fonte: Própria (2019).

4.2 FILTROS RIGAKU E QUALY

Os resultados obtidos através do uso dos filtros Qualy e Rigaku foram muito similares. Por se tratarem de filtros a base de celulose com espessura e diâmetro similares, ambas as metodologias não se mostraram distintas tecnicamente. Por se tratar do filtro original do equipamento de fluorescências de raios-X utilizado, o filtro Rigaku foi mais fácil de manusear e acoplar no suporte metálico do equipamento. O diâmetro interno do filtro também ajudava na impregnação do líquido.

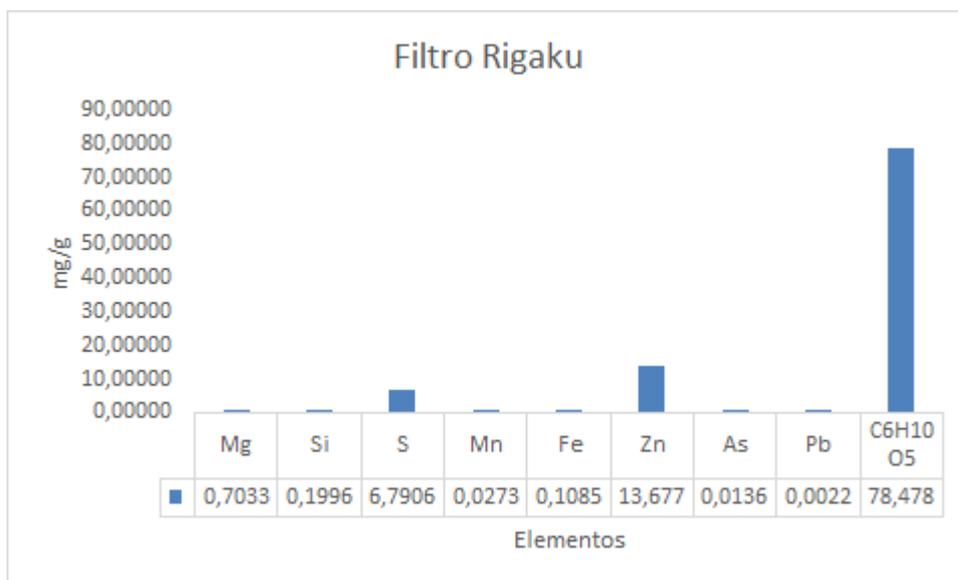
Já o filtro Qualy necessitou de uma leve dobradura nas bordas, para encaixe no suporte. Houve maior cuidado na impregnação da solução de sulfato de zinco no filtro Qualy, uma vez que não havia nenhuma estrutura interna delimitante, como há no filtro Rigaku.

Figura 23 – Resultados obtidos com o filtro Qualy.



Fonte: Própria (2019).

Figura 24 - Resultados obtidos com o filtro Rigaku.



Fonte: Própria (2019).

Como demonstrado nas Figuras 24 e 25, os elementos encontrados nos testes com filtro Qualy foram: Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Cr, Fe e Zn. Já nos testes com o filtro Rigaku uma quantidade menor de elementos foi encontrada, sendo eles: Mg, Si, S, Mn, Fe, Zn, As e Pb.

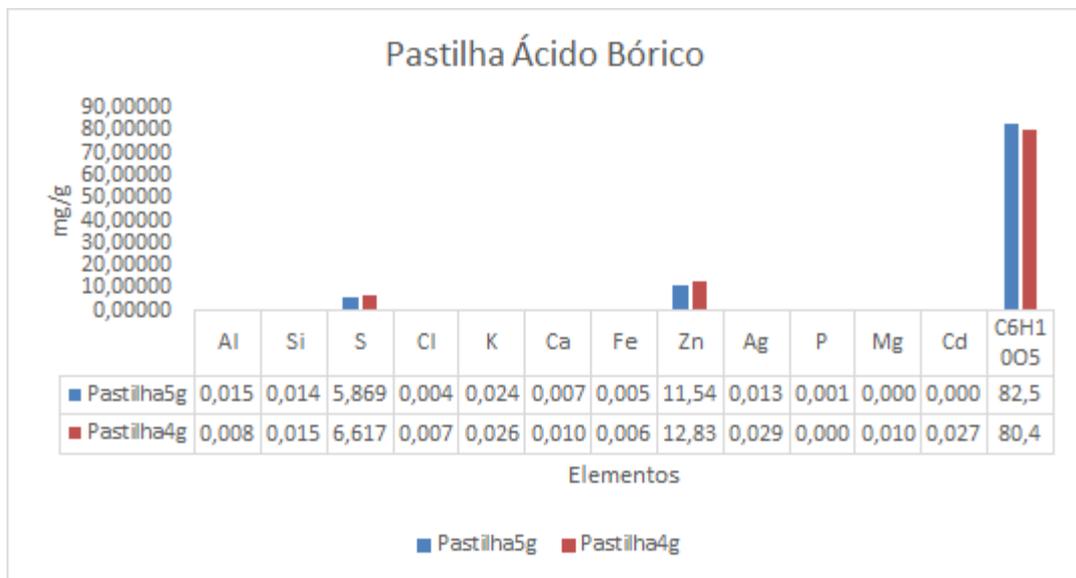
De maneira geral, espera-se uma quantidade maior dos elementos S e Zn, por serem a composição do reagente estudado, os demais elementos são as pequenas impurezas previstas pelo fabricante do reagente. Percebe-se que a soma das porcentagens de Zn e S não chega a 99%, Zn foi encontrado numa proporção de 2 vezes mais que o S. Observa-se também que a matriz orgânica lida na amostra foi de 78,478%, mostrando que existe um impacto direto da matriz existente na amostra, neste caso água, proveniente da solução, e celulose, proveniente do papel filtro.

A diferença qualitativa, pode ser atribuída ao fato da solução criada não estar uniforme no momento da coleta com a pipeta automática, ocasionando dispersão de análise. Constata-se também valores muito próximo de S e Zn nos dois resultados, confirmando a pequena diferença técnica entre os dois filtros.

4.3 PASTILHA DE ÁCIDO BÓRICO

A Figura 26 mostra os elementos encontrados nos testes com as pastilhas de ácido bórico de 4 e 5 gramas: Al, Si, S, Cl, K, Ca, Fe, Zn, Ag, P, Mg e Cd. Apenas Mg, Cd e P não foram encontrados nas duas metodologias aplicadas. Nota-se, porém, que as quantidades encontradas nas amostras preparadas com a pastilha contendo 5g de ácido bórico, foram superficialmente menores quando comparadas as quantidades da pastilha de 4 g.

Figura 25 - Resultados obtidos com a pastilha prensada de ácido bórico.



Fonte: Própria (2019).

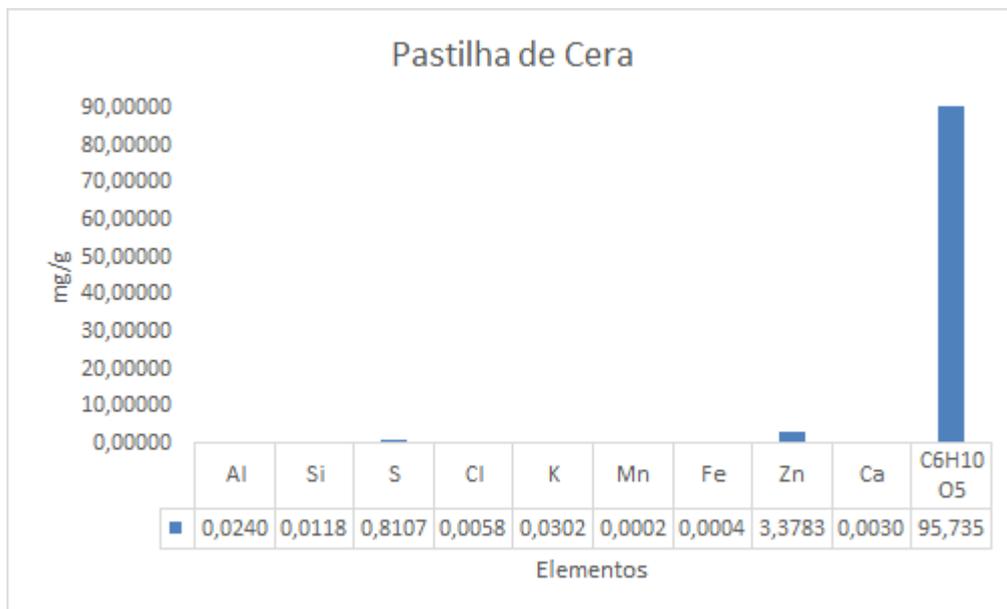
Explica-se este comportamento na espessura de cada pastilha. Por ser 25% mais espessa, a pastilha de 5g se torna uma barreira natural para a penetração dos raios-X, principalmente na análise elementos traços a dispersão tende a ser nítida como nos resultados mostrados na Figura 26. De maneira geral não há grande diferença técnica entre as pastilhas 4 e 5 gramas.

Como nos resultados dos filtros da seção 4.2, a matriz orgânica foi a maior parte encontrada na amostra. A proporção entre Zn e S se repete, o dobro para o Zn.

4.4 PASTILHA DE CERA

De acordo com a Figura 27, os elementos encontrados nas amostras das pastilhas feitas com cera foram: Al, Si, S, Cl, K, Mn, Fe Zn, e Ca. Notou-se uma clara diferença quantitativa dos elementos encontrados com o uso deste material aglutinante em relação aos resultados dos tópicos 4.2 e 4.3.

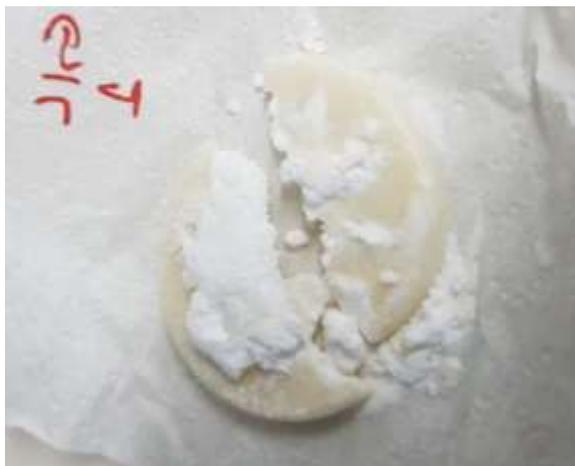
Figura 26 - Resultados obtidos com a pastilha de cera.



Fonte: Própria (2019).

Por não ter superfície uniforme, apresentando rugosidade elevada (Figura 28), as pastilhas geram erro latente nas análises.

Figura 27 - Pastilha de cera danificada.



Fonte: Própria (2019).

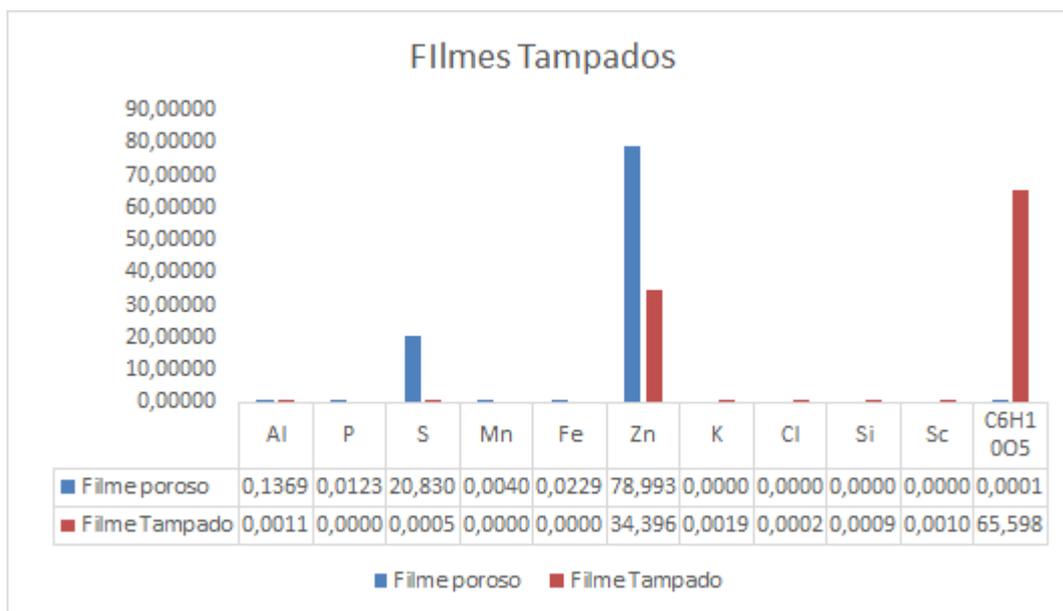
O processo de obtenção das pastilhas com cera através da troca de fases (calor), não se mostrou eficiente na aglutinação da amostra em pó. Além dos erros na formação da superfície da pastilha, gerando rugosidade, revelou-se ainda uma metodologia de longo tempo de preparação, acima de 3 horas.

De maneira lógica, a matriz orgânica aqui se mostra acima de 95% da amostra, uma vez que a cera utilizada é de natureza orgânica. A proporção encontrada nesta metodologia, foi de 4 vezes mais Zn que S.

4.5 FILMES TAMPADOS

Como a Figura 29 mostra, os elementos encontrados foram: Al, P, S, Mn, Fe, Zn, K, Cl, Si e Sc. A dispersão entre as duas metodologias foi grande qualitativamente e quantitativamente.

Figura 28 - Resultados obtidos com os filmes tampados.



Fonte: Própria (2019).

Os filmes tampados são diferenciados pela película que os reveste para vedação. O filme poroso oferece a possibilidade de realizar a análise em atmosfera de vácuo. Já o filme de polipropileno veda totalmente o suporte, sendo apenas possível análises em atmosfera de ar.

O filme poroso mostrou resultados de S e Zn muito maiores quantitativamente que os do filme tampado. Devido a atmosfera de ar presente entre os raios-X característicos fluorescentes da amostra, parte dos mesmos é absorvida ou refratada, perdendo-se informação da amostra. Pela proximidade na estrutura atômica, os raios-X característicos do S podem ter sido absorvidos pelo oxigênio presente no ar do ambiente de análise do equipamento, explicando a quantidade quase nula nos resultados.

Contatou-se que a matriz orgânica foi praticamente nula no filme poroso e a soma das quantidades de Zn e S passa dos 99%, coerente com a especificação do fornecedor. Esta metodologia se mostrou a mais confiável desde o ponto de vista técnico. Já a com filme de polipropileno não se mostrou confiável, uma vez que, além do risco que oferece ao equipamento, podendo ceder no momento de estabilização da atmosfera de vácuo, esta metodologia obteve-se resultados com muita dispersão.

4.6 ANÁLISE ECONÔMICA

Nesta seção, estão discutidos os resultados da análise econômica, feitos em cima do custo de despesa de cada metodologia executada. Uma vez que tecnicamente os resultados foram ruins, as metodologias de pastilha de cera e filme tampado não serão analisados economicamente.

4.7 CUSTO DE DESPESA

Levou-se em consideração nesta análise, apenas o custo de despesa para confecção de cada amostra, para cada uma das 5 metodologias que se mostraram satisfatórias tecnicamente: filtros rigaku e qualy, pastilha de ácido bórico (4 e 5 gramas) e filme poroso. A Tabela 5 mostra os custos (energia elétrica) que os dois equipamentos utilizados nos estudos geraram.

Tabela 5 – Custo de energia elétrica por amostra de cada equipamento.

Equipamentos	Quantidade	Potência (kW/hr)	Horas Utilizadas por Amostra (h/amostra)	Preço Energia (R\$/kWh)	Custo (R\$/amostra)
Espectrofotômetro de Fluorescência Raios-X	1	40	0,2	0,71	5,65
Prensa Pneumática	1	2	0,08	0,71	0,12

Fonte: Própria (2019).

O espectrofotômetro de fluorescência raios-X foi utilizado em todas as amostras confeccionadas, logo o custo de 5,65 R\$/amostra foi contabilizado em todas as metodologias. A prensa pneumática foi utilizada apenas na confecção das pastilhas de ácido bórico, sendo acrescentado 0,12 R\$/amostra.

A Tabela 6 mostra o custo unitário de cada metodologia aplicada. Os filtros, Rigaku e Qualy, levam além do gasto com energia elétrica consumida pelo equipamento de fluorescência, o preço da unidade do papel filtro específico. As pastilhas de ácido bórico levam o custo do

reagente utilizado. Já o filme poroso, o custo do copo porta amostra e do filme poroso utilizados na confecção da amostra.

Tabela 6 – Custo Unitário de cada amostra produzida.

Itens	Quantidade	Custo Unitário (R\$/amostra)
Filme de polypropileno	1 unidade	3,72
Copo porta amostra	1 unidade	33,33
Filme Poroso	1 amostra	42,71
Papel Filtro Rigaku	1 unidade	20,00
Papel Filtro Rigaku	1 amostra	25,65
Papel Filtro Qualy	1 unidade	1,23
Papel Filtro Qualy	1 amostra	6,88
Reagente ácido bórico	5 gramas	0,17
Pastilha de ácido bórico (5g)	1 amostra	5,94
Reagente ácido bórico	4 gramas	0,14
Pastilha de ácido bórico (4g)	1 amostra	5,91

Fonte: Própria (2019).

Embora seja a metodologia mais cara estudada neste trabalho, o filme poroso se mostrou a mais confiável forma de se preparar amostras em pó. Uma vez que se mostrou precisa ao reproduzir o resultado previsto pelo fabricante da amostra padrão.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou um estudo preliminar a respeito das metodologias de análise em fluorescências de raios-X por dispersão de onda, onde as análises foram baseadas nos resultados técnicos obtidos e no custo de produção. Sendo assim, conclui-se que:

1 – Foram confeccionadas todas as amostras a partir das 7 metodologias propostas (filtro Qualy, filtro Rigaku, pastilha de ácido bórico de 5 e 4 gramas, pastilha de cera, filme tampado e filme poroso) e analisadas qualitativamente e quantitativamente, o que permitiu identificar como melhores metodologias a de filme poroso, as pastilhas de ácido bórico, filtro Qualy e por fim filtro Rigaku.

2 – Foram estimados todos os custos unitários daquelas metodologias que se mostraram satisfatórias tecnicamente, filme poroso (42,71 R\$/amostra), filtro Rigaku (25,65 R\$/amostra), filtro Qualy (6,88 R\$/amostra), pastilha de ácido bórico de 5g (5,94 R\$/amostra) e 4g (5,91 R\$/amostra).

3 - Se avaliaram todas as metodologias do ponto de vista técnico - econômico, sendo a melhor a filme poroso, para análises em pó.

6 PERSPECTIVAS

1. Propõe-se em futuros trabalhos, o estudo não somente com amostras em pó, mas também líquidas, líquidas viscosas, sólidas amorfas e sólidas cristalinas, para maiores esclarecimentos técnicos em relação a outros tipos de natureza amostral.

2. Deve-se estudar mais a fundo o quanto de impacto a matriz orgânica presente na amostra influencia nos resultados quantitativos apresentados.

3. Remodelar algumas metodologias executadas dentro do laboratório, como a pastilha de cera e o filme tampado, por não se mostrarem boas tecnicamente neste estudo.

4. É válido mencionar a necessidade de mais amostras e resultados neste estudo, com validação estatística, para comprovação experimental.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, F.; JANSSENS, K.; SNIGIREV, A. Microscopic X-ray fluorescence analysis and related methods with laboratory and synchrotron radiation sources. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 13, n. 5, p. 319-331, 1998.
- ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios-X (A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction). **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34, 2002.
- ALEKSANDROWICZ, A. M. C.; MINAYO, M. C. S. *Ciência & Saúde Coletiva*. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 10, p. 513-526, 2005.
- ARAÚJO, Acácio José Silva. **METODOLOGIA PARA CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE METEORITOS DE FERRO UTILIZANDO A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTIL**. 2018. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geologia. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 77p.
- ARAÚJO, S. M.; SILVA, F. W. O. The wave theory of Huygens in textbooks for undergraduate courses. **Ciência & Educação (Bauru)**, v. 15, n. 2, p. 323-341, 2009.
- BICHINHO, K. M. **Desenvolvimento de método analítico para determinação de Mg, Ti e Cl em catalisadores ziegler-natta por WDXRF**. 2003.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução À Difração De Raios-X Em Cristais**. Universidade Federal do Ceará, p. 1-20, 2000.
- BRIZOLA, D. **Otimização no Preparo de Amostras para Análise de Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios-X**. XVI Jornada de Iniciação Científica – CETEM. Pag 202-208. 2008.
- BROCKINGTON, G. A realidade escondida: a dualidade onda-partícula para estudantes do Ensino Médio. **São Paulo: Dissertação de Mestrado IFUSP**, 2005.
- CAVALCANTI, A. P. B.; VIADANA, A. G.. Fundamentos Históricos da Geografia: contribuições do pensamento filosófico na Grécia antiga. **EM GEOGRAFIA**, p. 11, 2010.
- CLAUSER, J. F.; Experimental distinction between the quantum and classical field-theoretic predictions for the photoelectric effect. **Physical Review D**, v. 9, n. 4, p. 853, 1974.
- DA CRUZ SILVA, B. V. Young fez, realmente, o experimento da fenda dupla. **Latin-American Journal of Physics Education**, v. 3, n. 2, p. 16, 2009.
- DAIRIX; AKAOJI TAKATSUKI; **Análises Químicas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X**. 2010.
- DA SILVA LIMA, R.; AFONSO, J. C.; PIMENTEL, L. C. F. Raios-X: fascinação, medo e ciência. **Quim. Nova**, v. 32, n. 1, p. 263-270, 2009.

DA SILVA, F. W. O. A teoria da Luz de Newton nos textos de Young. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 31, n. 1, p. 1601, 2009.

DA SILVA, F. W. O. The evolution of the wave theory of light and textbooks. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 29, n. 1, p. 149-159, 2007.

DE BROGLIE, L. **Recherches sur la théorie des quanta**. 1924. Tese de Doutorado. Migration-université en cours d'affectation.

DE CASTILHO.; VELOSO, M.; OLIVEIRA, R. C. **DETERMINAÇÃO DE FERRO TOTAL EM MINÉRIO DE FERRO POR FLUORESCENCIA DE RAIOS-X UTILIZANDO O EFEITO COMPTON COMPARAÇÃO COM OUTRAS TÉCNICAS ANALÍTICAS (1)**, 2012.

DE CHARDIN, P. T. **Fenômeno Humano, O**. Editora Cultrix, 2005.

FORATO, T. C. M. **A natureza da ciência como saber escolar: um estudo de caso a partir da história da luz**. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

GAARDER, J. **O mundo de Sofia: romance da história da filosofia**. Editora Companhia das Letras, 2012.

GAUGLITZ, G.; VO-DINH, T. (Ed.). **Handbook of spectroscopy**. John Wiley & Sons, 2006.

GLOVER, T. E.; Schoenlein, R. W.; CHAIN, A. H.; SHANK, C. V. Observation of laser assisted photoelectric effect and femtosecond high order harmonic radiation. **Physical Review Letters**, v. 76, n. 14, p. 2468, 1996.

GOODRICH, Jacob D.; WINTER, William T. α -Chitin nanocrystals prepared from shrimp shells and their specific surface area measurement. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 1, p. 252-257, 2007.

GORINI, Rosanna. **Al-Haytham the man of experience. First steps in the science of vision**. Journal of the International Society for the History of Islamic Medicine, v. 2, n. 4, p. 53-55, 2003.

GUERRA, A.; BRAGA, M.; REIS, J. C. Teoria da relatividade restrita e geral no programa de mecânica do ensino médio: uma possível abordagem. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 29, n. 4, p. 575-583, 2007.

GUERREIRO, M. A. **Pré-socráticos: a invenção da filosofia**. Papyrus Editora, 2000.

KATSANOS, Nicholas A.; GEORGIADOU, Irene. Reversed flow gas chromatography for studying heterogeneous catalysis. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, n. 5, p. 242-243, 1980.

KRAMAR, U. Advances in energy-dispersive X-ray fluorescence. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 58, n. 1, p. 73-80, 1997.

KRAPAS, S.; CORRÊA DA SILVA, M. O conceito de campo: polissemia nos manuais, significados na física do passado e da atualidade. **Ciência & Educação (Bauru)**, v. 14, n. 1, 2008.

LAUTNER, Roberto Queiroga et al. Discovery and characterization of alamandine: a novel component of the renin–angiotensin system. **Circulation research**, v. 112, n. 8, p. 1104-1111, 2013.

LIMA, A.; BAKKER, J. Near-infrared spectroscopy for monitoring peripheral tissue perfusion in critically ill patients. **Revista Brasileira de terapia intensiva**, v. 23, n. 3, p. 341-351, 2011.

MACUÁCUA, P. L. **Determinação do Ca, Fe, Na, Si e V em amostras de alumina usando dois tratamentos distintos (fundido/prensado) por XRF**. 2011.

MARKOWICZ, Andrzej A. **Handbook of X-ray Spectrometry**, edited by RE van Grieken & AA Markowicz, ch. 1. 2002.

MARTINS, W. D. Wilhelm Conrad Roentgen e a Descoberta dos Raios-X. **Archives of Oral Research**, v. 1, n. 3, 2017.

MASTERS, B. R. Principles of fluorescence spectroscopy. *Journal of Biomedical Optics*, v. 13, n. 2, p. 029901, 2008.

MORAES, E.C.; FIORIO, P. R. **Fundamentos de Sensoriamento Remoto**. São José dos Campos: INPE, 2002.

MOREIRA, Davi Silva. **Desenvolvimento de metodologia analítica por cromatografia/espectrometria de massas para avaliação da ocorrência de perturbadores endócrinos em mananciais de abastecimento da região metropolitana de Belo Horizonte**. 2008.

MÜLLER, Matthias et al. Absolute determination of cross sections for resonant Raman scattering on silicon. **Physical Review A**, v. 74, n. 1, p. 012702, 2006.

NASCIMENTO, V. **Técnicas Analíticas Nucleares De Fluorescência De Raios-X Por Dispersão De Energia (ED-XRF) E Por Reflexão Total (TXRF)**, 1999.

NASCIMENTO, V. F.; MENDES, M. ; CARNEIRO, A. E. V. ; N. SILVA, L. R. Emprego da análise por fluorescência de de raios x com dispersão de 69 energia na pesquisa agrônômica. *Anais do I Encontro Nacional de Aplicações Nucleares*, 2: 67 - 79, 1991.

PORTO, C. M. O atomismo grego e a formação do pensamento físico moderno. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 35, n. 4, p. 4601, 2013.

POTTS, P. J.; ELLIS, A. T.; HOLMEST, M.; KREGSAMER, P.; STRELI, C.; WEST, M. X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of analytical atomic spectrometry**, v. 15, n. 10, p. 1417-1442, 2000.

RÖNTGEN, W. C. On a new kind of rays. **Science**, v. 3, n. 59, p. 227-231, 1896.

RÖNTGEN, W. C. Ueber eine neue Art von Strahlen. **Annalen der Physik**, v. 300, n. 1, p. 1-11, 1898.

RUSTICHELLI, F. On the deviation from the Bragg law and the widths of diffraction patterns in perfect crystals. **Philosophical Magazine**, v. 31, n. 1, p. 1-12, 1975.

SCAPIN, M. A. **Aplicação da difração e fluorescência de raios-X (WDXRF): ensaios de argilominerais**. 2003. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SHARMA, A.; SCHULMAN, S. G. **Introduction to fluorescence spectroscopy**. Wiley-Interscience, 1999.

SILVA, C. C.; MARTINS, R. A. A Nova teoria sobre luz e cores de Isaac Newton: uma tradução comentada. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 18, n. 4, p. 313-27, 1996.

STRATHERN, P. **O sonho de Mendeleiev**. Zahar, 2002.

STRAUCH, Manuel. Gestão de recursos naturais e resíduos. **STRAUCH, M.; ALBUQUERQUE, PP Resíduos: Como lidar com recursos naturais**. São Leopoldo: Oikos, p. 29-82, 2008.

TESMER, J. R.; NASTASI, M. Handbook of modern ion beam materials analysis. **Materials Research Society, 9800 McKnight Rd, Suite 327, Pittsburgh, PA 15237, USA, 1995. 700**, 1995.

TOLEDO, R. Técnicas fototérmicas e de raios-x para o monitoramento de sólidos e gases em materiais cerâmicos. **Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro-UENF, Rio de Janeiro, 2003**.

Trost, B. M.; **Science** 1991, 254, 1471.

VIDEIRA, A. A. P. Historiografia e história da ciência. **Escritos (Fundação Casa de Rui Barbosa), Rio de Janeiro**, v. 1, p. 111-158, 2007.

ZAJONC, A. **Catching the light: The entwined history of light and mind**. Oxford University Press, USA, 1995.